SPECTROCHIMICA ACTA

COMMENTARIUM SCIENTIFICUM INTERNATIONALE
TRACTANS DE RE SPECTROCHIMICA

COLLABORANTIBUS

C. G. CARLSSON-STOCKHOLM · R. CASTRO-UGINE · N. D. COGGESHALL-PITTSBURGH, PA. G. H. DIEKE-BALTIMORE · Wa. GERLACH-MUNICH · G. HANSEN-OBERKOCHEN · G. R. HARRISON-CAMBRIDGE, MASS. · P. JOLIBOIS-PARIS · J. M. LÓPEZ de AZCONA-MADRID · R. MANNKOPFF-GÖTTINGEN · W. MARTI-WINTERTHUR · A. E. MARTIN-NEWCASTLE · O. MASI-MILAN · R. MECKE-FREIBURG · W. F. MEGGERS-WASHINGTON, D.C. · A. C. MENZIES-LONDON · K. PFEILSTICKER-STUTTGART · J. M. PHELINE-UGINE · W. ROLLWAGEN-MUNICH · R. A. SAWYER-ANN ARBOR, MICH. · R. SCHMIDT-AMSTERDAM · R. O. SCOTT-ABERDEEN · B. F. SCRIBNER-WASHINGTON, D.C. D. M. SMITH-WEMBLEY · L. W. STROCK-SARATOGA SPRINGS
H. W. THOMPSON-OXFORD · F. TWYMAN-LONDON
R. A. WOLFE-ANN ARBOR, MICH.

VOL.
5
1952/53

EDITUM A

R. BRECKPOT, LOUVAIN · V. A. FASSEL, AMES, IOWA · A. GATTERER †, CITTÀ DEL VATICANO · H. KAISER, DORTMUND
E. LOEUILLE, PARIS · R. L. MITCHELL, ABERDEEN · E. H. S. van SOMEREN, LONDON

VOLUME 5

1952 53

PERGAMON PRESS LTD · LONDON

SPECTROCHIMICA ACTA

EDITORS

BELGIUM AND THE NETHERLANDS

Prof. R. Breckpot, Institut de Chimie, 98 Rue de Namur, Louvain, Belgium

FRANCE

E. Loeuille, Laboratoire Central de l'Armament, Place St. Thomas d'Aquin, Paris, France

GERMANY AND AUSTRIA

Dr. H. Kaiser, Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Alte Radstr. 27, Dortmund, Germany

GREAT BRITAIN AND BRITISH EMPIRE

E. H. S. van Someren, B. Sc., F. Inst. P., 4 Churchfields, Broxbourne, Herts., England

Dr. R. L. Mitchell, Macaulay Institute for Soil Research, Craigiebuckler, Aberdeen, Scotland

UNITED STATES OF AMERICA

Dr. V. A. Fassel, Iowa State College, Ames, Iowa, U.S.A.

CONTENTS OF VOLUME 5

No. 1/2

		Page
Spectrographic copper standards	D. M. Smith (London)	1
Über einige Verbesserungen an den Apparaturen für die spektrochemische Analyse	H. Bückert (Milan)	5
Nouvel appareillage simplifié utilisable par lecture directe	J. Orsag (Chambery)	9
L'influence de l'énergie mise en jeu dans la décharge et du caractère de cette décharge sur l'emission des raies spectrales	G. Brucelle (Paris)	11
Estudio espectral sobre la influencia del estado fisico en la „Haynes stellite alloy, No. 30"	J. M. Lopez de Azcona (Madrid)	18
Spektroskopische und elektrische Messungen an Niederspannungsfunken	J. van Calker (Münster)	19
Richerche spettrochimiche orientative su bronzi antichi Italiani	R. Baistrocchi (Florence)	24
Über die Eignung von Gitter- und Prismenspektrographen für spektrochische Arbeiten	A. Gatterer (Castel Gandolfo)	30
Die Spektralanalyse von Nickel-Kobalt-Legierungen im Bereich von 0—100%	W. Seith und A. Kottmann (Münster)	36
Technisch belangreiche Extinktionsregelmäßigkeiten von Farbstoffen	A. Luszczak (Vienna)	41
Le „esaltazioni" nell'analisi spettrochimica qualitativa	V. Gazzi (Bologna)	42
Alcuni aspetti della taratura dei quantimetri	A. Giavino (Dalmine)	52
Spektralanalytische Spurenuntersuchung in der Kriminalistik	F. X. Mayer (Vienna)	63
Spettroscopia, archeologia e metallurgia	G. Piccardi (Florence)	73
Determinazione spettrochimica del silicio nelle ghise ed osservazione della microstruttura corrispondente	M. S. Rosetta (Turin)	77
Osservazioni sull'analisi spettrografica della ghisa	R. Berta and A. Palisca (Turin)	87
L'impiego dell'analisi spettrochimica a lettura diretta per mezzo del quantometro nel controllo della produzione degli acciai speciali	L. Benussi and A. Caroli (Aosta)	97
Osservazioni sulla sensibilità di reconoscimento spettrale delle impurità nel piombo	E. Arreghini and T. Songa (Monza)	114
Nouveau microdensitomètre enrigistreur pour la spectrophotométrie	P. Mathiot (Vincennes)	124
Ancora su talune determinazioni sensitometriche in spettrografia	O. Masi and B. Morello (Milan)	130

Contents

Page

Sulla unificazione nell'analisi spettrografica di acciai mediamente legati
C. Rossi and R. Intonti (Rome) 147
Metodi di analisi spettrografica quantitativa con spettrografo Hilger E 492
G. Zanini (Turin) 158
Le calcul spectrographique a l'aide de nomogrammes . . . . . W. Pasveer (Paris) 163
Purificazione dei solventi per uso spettroscopico . . . . . F. Gasparotti (Florence) 170
Le spectro-lecteur automatique comme instrument de recherche F. C. Mathieu (Paris 174
Lavoro in collaborazione in corso per la unificazione di un metodo di analisi quantitativa spettrografica delle ghise . . . . . A. Portalupi (Turin) 182
Ricerca delle principali cause di errore nelle determinazioni quantometriche eseguite con quantometro A.R.L. (S.Q.A.) . . . . . L. Bartoli and C. Becchio (Terni) 184

No. 3

Quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements
Velmer A. Fassel, Harold D. Cook, Laird C. Krotz and Paul W. Kehres (Ames, Iowa) 201
Spectrochemical analysis of high purita lead . . . . . Ray C. Hughes (New York) 210
Pecherches sur l'analyse des melanges liquides par spectrographie Raman
Gilbert Michel (Liège) 218
A direct spectrographic method for the monitoring of air for minute amounts of beryllium and beryllium compounds . W. L. Churchill and A. C. C. P. Gillieson (London) 238
Einfluß des Abbildungsmaßstabs für den Spalt auf das gemessene Intensitätsverhältnis von Spektrallinien . . . . . A. Stetter (Dortmund) 251
Organisation of Spectrochemistry in Germany. . . . . H. Kaiser (Dortmund) 252
Book reviews. 253
Reports of meetings 254

No. 4

The calibration of precision slits for spectrographic analysis
R. A. Mostyn and R. V. Jury (London) 257
Evaluation in spectrographic analysis . . . . . W. J. Price (London) 278
Intensity scales in spectrographic photometry . . . . . J. McK. Nobbs (London) 286
A photoelectric apparatus for spectrochemical analysis
J. M. Naish and W. Ramsden (London) 295
The fundamental vibration band of hydrogen iodide
D. R. J. Boyd and H. W. Thompson (Oxford) 308
The fundamental vibration band of hydrogen bromide
H. W. Thompson, R. L. Williams and H. J. Callomon (Oxford) 313
Spectrographic determination of small amounts of Bi in lead using briquetted oxide samples . . . . . P. Cornand, M. van Doorselaer and J. Gillis (Ghent) 319
Über zwei neue Hohlkathoden-Entladungsröhren
H. Schuler and A. Michel (Hechingen) 322
Reinigung von Elektroden aus Spektralkohle . . . . . Ekkehard Preuss (Munich) 327
Notes of Meetings 329
Book reviews. 341

No. 5

Excitation stand for spectrographic analysis
John Weber Jr., Robert H. Hiedel, Paul W. Kehres, Harold D. Cook and Velmer A. Fassel (Ames, Iowa) 345
Untersuchungen an einer stromstarken, langdauernden Kondensatorentladung bei verschiedenen Drucken (Pfeilsticker-Funken) . . . . . A. Stetter (Dortmund) 350
A spark-traverse attachment for the Hilger large quartz spectrograph
G. L. Mason and J. N. Adcock (Rotherham) 364

VOL. 5 52/53

Contents

Page

Mesures directes d'intensité de raies spectrales à l'aide de photomultiplicateurs
G. Bonfiglioli and G. Montalenti (Turin) 371

Effect of variation of circuit parameters on the excitation of spectra by capacitor discharges . . . . . Charles H. Corliss (Washington, D.C.) 378

Spectrochemical analysis of copper and bronze by the copper oxide spark technique
M. van Doorselaer, J. Kruse and J. Gillis (Ghent) 388

Investigations concerning light sources for spectrum analysis. III. Electrically controlled a.c. operated, a.c. interrupted arc . . . . . A. Bardócz (Budapest) 397

No. 6

Dosage des faibles quantités d'un élément dans une poudre sans l'aide d'echantillons standards . . . . . J. Gillis et J. Eeckhout (Ghent) 409

L'effet carbone dans l'analyse spectrographique des matériaux réfractaires
Raymond Ricard (Lyon) 417

A cutter for the preparation of carbon electrodes
R. O. Scott and A. M. Fraser (Aberdeen) 422

A constant ratio method for spectrographic analysis by the Lundegardh flame technique
F. L. Ashton (London) 426

Short spectral intensity measurements
D. W. Steinhaus, H. M. Crosswhite and G. H. Dieke (Baltimore) 436

Photoelectric spectroscopy of transient discharges
Tsui-Fang, C. M. Cundall and J. D. Craggs (Liverpool) 452

Über die Anregung der Linien der Nichtmetalle im Pfeilsticker-Funken
A. Stetter (Dortmund) 460

A developing tank for the uniform development of spectrographic film
F. Woutman (Rijswijk, Netherlands) 469

Session on Spectrographic Light Sources
Third International Spectroscopy Colloquium 471

Sample preparation in the routine spectrographic analysis of aluminium and its alloys
F. Rohner (Neuhausen a. Rhf) 473

Probleme der Leuchtanregung im elektrischen Funken . J. van Calker (Münster) 476

The behaviour of various metals in emission spectrography
Maurice Milbourn (Birmingham) 483

Die Intensitätsverteilung von Spektrallinien in Gasentladungen
Karl Lang (Vienna) 491

Quantitative spectrochemical analysis by means of the constant temperature D. C. carbon arc . . . . . N. W. H. Addink (Eindhoven) 495

Discussion 500

Reports of Meetings 502

Book reviews 522

Publishing Offices; 4 & 5 Fitzroy Square, London W.1 (EUSton 4455). 1 volume ***per annum***. Subscriptions (including postage): (A) for libraries, government departments or industrial establishments, £22. 1s. 0d. (U.S.A. $63.00) ***per annum***; (B) for subscribers who write directly to the publisher certifying that the journal is for their personal use, £5. 5s. 0d. (U.S.A. $15.00) ***per annum***. Single issues £2. 2s. 0d. ($6.00) each. Back numbers £10. 0s. 0d. ($28.00) ***per volume***.

Distributors: U.K. only—*Hilger & Watts Ltd. (Hilger Division), 98 St. Pancras Way, London, N.W.1*
U.S.A.—*Pergamon Press, Inc., 122 East 55th Street, New York 22, N.Y.*

PERGAMON PRESS LTD. 4 & 5 FITZROY SQUARE, LONDON, W.1

VOL
5
1952/

INDEX TO VOLUME V

ADCOCK, J. N.: *see* MASON, G. L.

ADDINK, N. H. W.: Quantitative spectrochemical analysis by means of the constant temperature D.C. carbon arc. p. 495.

ARREGHINI, E. and SONGA, T.: Osservazioni sulla sensibilità reconoscimento spettrale delle impurità nel piombo. p. 114.

ASHTON, F. L.: A constant ratio method for spectrographic analysis by the Lundgardh flame technique. p. 426.

AZCONA, J. M. LOPEZ DE: Estudio espectral sobre la influencia del estado fisico en la "Haynes stellite alloy, No. 30". p. 18.

BAISSTROCCHI, R.: Richerche spettrochimiche orientative su bronze antichi Italiani. p. 24.

BARDÓCZ, A.: Investigations concerning light sources for spectrum analysis. III. Electrically controlled, a.c. operated, a.c. interrupted arc. p. 397.

BARTOLI, L. and BECCHIO, C.: Ricerca delle principali cause di errore nelle determinazioni quantometriche eseguite con quantometro A.R.L. (S.Q.A.). p. 184.

BECCHIO, C.: *see* BARTOLI, L.

BENUSSI, L., and CAROLI, A.: L'impiego dell'analisi spettrochimica a lettura diretta per mezzo del quantometro nel controllo della produzione degli acciai speciali. p. 97.

BERTA, R., and PALISCA, A.: Osservasioni sull'analisi spettrografica della ghisa. p. 87.

BONFIGLIOLI, G., and MONTALENTI, G.: Mesures directes d'intensité de raies spectrales à l'aide de photo-multiplicateurs. p. 371.

BOYD, D. R. J., and THOMPSON, H. W.: The fundamental vibration band of hydrogen iodide. p. 308.

BRUCELLE, G.: L'influence de l'énergie mise en jeu dans la décharge et du caractère de cette décharge sur l'emission des raies spectrales. p. 11.

BÜCKERT, H.: Über einige Verbesserungen an den Apparaturen für die spektrochemische Analyse. p. 5.

CALKER, J. VAN: Spektroskopische und elektrische Messungen an Niederspannungsfunken. p. 19.

— Probleme der Leuchtanregung im elektrischen Funken. p. 476.

CAROLI, A.: *see* BENUSSI, L.

CHURCHILL, W. L., and GILLIESON, A. H. C. P.: A direct spectrographic method for the monitoring of air for minute amounts of beryllium and beryllium compounds. p. 238.

COOK, H. D.: *see* FASSEL, V. A., and WEBER, J.

CORLISS, CHARLES H.: Effect of variation of circuit parameters on the excitation of spectra by capacitor discharges. p. 378.

CORNAND, P., DOORSELAER, M. VAN, and GILLIS, J.: Spectrographic determination of small amounts of Bi in lead using briquetted oxide samples. p. 319.

CRAGGS, J. D.: *see* TSUI-FANG.

CROSSWHITE, H. M.: *see* STEINHAUS, D. W.

CUNDALL, C. M.: *see* TSUI-FANG.

DIEKE, G. M.: *see* STEINHAUS, D. W.

DOORSELAER, M. VAN, KRUSE, J., and GILLIS, J.: Spectrochemical analysis of copper and bronze by the copper oxide spark technique. p. 388.

— *see* CORNAND, P.

EECKHOUT, J.: *see* GILLIS, J.

FASSEL, VELMER A., COOK, HAROLD D., KROTZ, LAIRD C., and KEHRES, PAUL W.: Quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements. p. 201.

FASSEL, V. A.: *see also* WEBER, J.

FRASER, A. M.: *see* SCOTT, R. O.

GASPAROTTI, F.: Purificazione dei solventi per uso spettroscopico. p. 170.

GATTERER, A.: Über die Eignung von Gitter- und Prismenspektrographen für spektrochemische Arbeiten. p. 30.

GAYDON, A. G.: Review of "Atomic energy levels" by CHARLOTTE E. MOORE. p. 522.

— Review of "An ultraviolet multiplet table" by CHARLOTTE E. MOORE. p. 522.

GAZZI, V.: Le "esaltazioni" nell'analisi spettrochimica qualitativa. p. 42.

GIAVINO, A.: Alcuni aspetti della taratura dei quantimetri. p. 52.

GILLIESON, A. H. C. P.: *see* CHURCHILL, W. L.

VOL. 5 52/53

GILLIS, J., and EECKHOUT, J.: Dosage des faibles quantités d'un élément dans une poudre sans l'aide d'echantillons standards. p. 409.
GILLIS, J.: *see also* CORNAND, P., and DORSELAER, M. VAN.

HIEDEL, R. H.: *see* WEBER, J.:
HUGHES, RAY C.: Spectrochemical analysis of high purity lead. p. 210.

INTONTI, R.: *see* ROSSI, C.

JURY, R. V.: *see* MOSTYN, R. A.

KAISER, H.: Organisation of Spectrochemistry in Germany. p. 252.
KEHRES, P. W.: *see* FASSEL, V. A., and WEBER, J.
KOTTMANN, A.: *see* SEITH, W.
KROTZ, L. C.: *see* FASSEL, V. A.
KRUSE, J.: *see* DORSELAER, M. VAN.

LANG, KARL: Die Intensitätsverteilung von Spektrallinien in Gasentladungen. p. 491.
LOEUILLE, M.: Review of "Atlas des longeurs d'ondes caractéristiques des bandes l'émission et d'absorption des molécules diatomiques". p. 523.
LUSZCZAK, A.: Technisch belangreiche Extinktionsregelmaßigkeiten von Farbstoffen. p. 41.

MASI, O. and MORELLO, B.: Ancora su talune determinazioni sensitometriche in spettrografia. p. 130.
MASON, G. L., and ADCOCK, J. N.: A spark-traverse attachment for the Hilger large quartz spectrograph. p. 364.
MATHIEU, F. C.: Le spectro-lecteur automatique comme instrument de recherche. p. 174.
MATHIOT, P.: Nouveau microdensitomètre enrigistreur pour la spectrophotométrie. p. 124.
MAYER, F. X.: Spektralanalytische Spurenuntersuchung in der Kriminalistik. p. 63.
MICHEL, A.: *see* SCHULER, H.
MICHEL, GILBERT: Recherches sur l'analyse des mélanges liquides par spectrographie Raman. p. 218.
MILBOURN, MAURICE: The behaviour of various metals in emission spectrography. p. 483.
MITCHELL, R. L.: Review of "Wavelength Tables of Sensitive Lines" by L. H. AHRENS. p. 253.
MITCHELL, R. L.: Review of "De Grondslagen van de Spectrochemische Analyse" by R. SCHMIDT. p. 341.
MONTALENTI, G.: *see* BONFIGLIOLI, G.
MORELLO, B.: *see* MASI, O.
MOSTYN, R. A., and JURY, R. V.: The calibration of precision slits for spectrographic analysis. p. 257.

NAISH, J. M. and RAMSDEN, W.: A photoelectric apparatus for spectrochemical analysis. p. 295.
NOBBS, J. MCK.: Intensity scales in spectrographic photometry. p. 286.
NORDMEYER, M.: Review of "Fluoreszenz organischer Verbindungen" by T. FÖRSTER. p. 253.

ORSAG, J.: Nouvel appereillage simplifié utilisable par lecture directe. p. 9.

PALISCA, A.: *see* BERTA, L.
PASVEER, W.: Le calcul spectrographique a l'aide de nomogrammes. p. 163.
PICCARDI, G.: Spettroscopia, archeologia e metallurgia. p. 73.
PORTALUPI, A.: Lavoro in collaborazione in corso per la unificazione di un metodo di analisi quantitativa spettrografica delle ghise. p. 182.
PREUSS, EKKEHARD: Reinigung von Elektroden aus Spektralkohle. p. 327.
PRICE, W. C.: Review of "Données Spectroscopignes concernant les Molécules Diatomiques" by R. F. BARROW *et al.* p. 341.
PRICE, W. J.: Evaluation in spectrographic analysis. p. 278.

RAMSDEN, W.: *see* NAISH, J. M.
RICARD, RAYMOND: L'effet carbone dans l'analyse spectrographique des matériaux réfractaires. p. 417.
ROHNER, F.: Sample preparation in the routine spectrographic analysis of aluminium and its alloys. p. 473.
ROSETTA, S.: Determinazione spettrochimica del silicio nelle ghise ed osservazione della microstruttura corrispondente. p. 77.
ROSSI, D. and INTONTI, R.: Sulla unificazione nell'analisi spettrografica di acciai mediamente legati. p. 147.

SCHMIDT, R.: Review of "Metal Spectroscopy" by F. TWYMAN. p. 341.
— Review of "Practical Spectroscopy" by G. R. HARRISON *et al.* p. 342.

VOL.
5
1952/5

SCHULER, H., and MICHEL, A.: Über zwei neue Hohlkathoden-Entladungsröhren. p. 322.
SCOTT, R. O., and FRASER, A. M.: A cutter for the preparation of carbon electrodes. p. 422.
SEITH, W., and KOTTMANN, A.: Die Spektralanalyse von Nickel-Kobalt-Legierungen im Bereich von 0—100%. p. 36.
SMITH, D. M.: Spectrographic copper standards. p. 1.
— Review of "A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks" by H. W. FAIRBAIRN *et al.* p. 522.
SONGA, T.: *see* ARREGHINI, E.
STEINHAUS, D. W., CROSSWHITE, H. M., and DIEKE, G. H.: Short period spectral intensity measurements. p. 436.
STETTER, A.: Einluß des Abbildungsmaßstabs für den Spalt aut das gemessene Intensitätsverhältnis von Spektrallinien. p. 251.
— Untersuchungen an einer stromstarken, langdauernden Kondensatorenladung bei verschiedenen Drucken (Pfeilsticker-Funken). p. 350.
— Über die Anregung der Linien der Nichtmetalle im Pfeilsticker-Funken. p. 460.
THOMPSON, H. W., WILLIAMS, R. L., and CALLOMON, H. J.: The fundamental vibration band of hydrogen bromide. p. 313.
— Review of "Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung" by W. OTTING. p. 342.
— Review of "The Ultraviolet Spectron of Aromatic Compounds" by R. S. FRIEDEL and M. ORCHIN. p. 343.
— Review of "Absorptions-Spektralanalyse" by F. X. MAYER and A. LUSZCZAK. p. 344.
— H. W.: *see also* BOYD, D. R. J.
TSUI-FANG, CUNDALL, C. M., and CRAGGS, J. D.: Photoelectric spectroscopy of transient discharges. p. 452.

WEBER, JOHN JR., HIEDEL, ROBERT H., KEHRES, PAUL W., COOK, HAROLD D., and FASSEL, VELMER A.: Excitation stand for spectrographic analysis. p. 345.
WILLIAMS, R. L.: *see* THOMPSON, H. W.
WOUTMAN, F.: A developing tank for the uniform development of spectrographic film. p. 469.

ZAZINI, G.: Metodi di analisi spettrografica quantitativa con spettrografo Hilger E.492. p. 158.

OL.
5
2/53

VOL.
5
1952/5

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 1 to 4. Pergamon Press Ltd., London

Spectrographic copper standards

(A preliminary note on the technique of standardisation)

D. M. Smith

Senior Spectrographer, *Johnson, Matthey & Co. Ltd.*, Wembley

To meet the increasing demands for standard alloys for use in quantitative spectrochemical analysis, my Company, *Messrs. Johnson, Matthey & Co., Ltd.*, has now undertaken the preparation of copper standards containing known small quantities of the impurities usually found in copper, in suitable ranges of composition. At the present time these standards are in ingot form; consequently this contribution to the Colloquium is in the form of a preliminary note on the spectrographic method used to check the compositions of the ingots. Further checks on the standards in their final form will be made in due course and it is proposed to publish a fuller account of the work when completed.

Compositions of the standards

Three series of alloys have been prepared by vacuum melting and in each series the alloys were made by diluting appropriate quantities of the 0·05% alloy or the 0·005% alloy with the purest "*Matthey*" copper available. The added elements and range of composition are given in Table 1.

Table 1

Series	*Nominal (intended) contents %*	*Elements added together*
A	0·05, 0,02, 0·01, 0·005, 0·002, 0·001, 0·0005, 0·0002, 0·0001	Al, Sb, Bi, Cr, Ga, Pb, Ag, Sn
B	as for series A	Co, Fe, Mn, Ni, Si
C	0·05, 0·02, 0·01, 0·005, 0·002, 0·001	As, Be, P, Se, Te, Zn

Form of the standards

It is proposed to supply the standards in the form of rods $\frac{1}{8}''$ in diameter and $3\frac{1}{2}''$ long (approx. 3·2 mm ⌀ × 8·9 cm), this diameter having been selected with regard to convenience and economy in material in preparing globule samples.

Some of the material will also be available as $\frac{1}{4}''$ diam. drawn rod (6·35 mm ⌀).

Analytical control

Chemical analyses for the added elements were made on the three 0·05% standards and the percentage contents of the remainder of each series were calculated from the dilutions with pure copper.

Spectrographic analysis of the pure copper used for the preparation of the standards with the smallest additions gave the following results (Table 2).

Table 2

Element	*Approximate visual estimation*	*Value subsequently determined by extrapolation*
Lead	Less than 0·0004 %	0·0003 %
Silver	Less than 0·0003 %	0·0001 %
Nickel	0·0005 %	of the order of 0·0005 % but subject to further check
Manganese	faintly visible in the spectra of some ingots, not detected in others	0–0·0002 % Mn
Iron		Results not yet available for Fe and Ga
Gallium		
Bismuth	not detected	0·000035 %

Excitation and photography of the spectra

The globule arc method used has been described in earlier publications, including the paper presented last year to the Fourth National Convention, A.I.M. at Florence. Briefly, a constant current D.C. arc (5·6 amp) between an upper electrode of pure graphite and a globule of the sample material supported on a lower (negative) electrode of pure copper is focused with a concave mirror on to a diaphragm which masks the emission from the graphite anode, the light emission from the region of the cathode, just above the globule, falling on the spectrograph slit.

The globule samples were pickled in nitric acid just before making the analysis and spectra were photographed in duplicate for each alloy.

Spectrograph—A *Hilger Littrow* spectrograph was used for the examination of series *A* and *B* in preference to the flat-field medium size instrument, which is normally used for the analysis of high purity copper, because of the greater ease and certainty in the identification of the lines and their measurement with the densitometer.

Pre-arcing period/Exposure time—10 sec/1 min.

Photographic plate—Ilford Ordinary.

Spectrum ranges—2820–5000 Å, 2385–3300 Å.

Plate emulsion calibration—by means of a *Pfund*-type iron arc; exposure time, 5 sec.

C Series—For the determination of arsenic, beryllium, phosphorus and tellurium, spectra were photographed with a *Hilger* flat-field medium size spectrograph. An *Ilford* Q2 plate was used in the hope of recording selenium lines, but this element was not detected even with 0·01 % Se.

Line pairs selected for measurement with the densitometer

Series A:

Bi 3067·716/Cu 3088·132
Ga 4172·056/Cu 4104·226
Ga 2943·637/Cu 3088·132
Pb 3639·580/Cu 3643·631
Pb 2833·069/Cu 2858·734
Ag 3382·891/Cu 3402·244
Sn 2839·989/Cu 2858·734

Series B:

Co 3894·081/Cu 4104·226
Fe 3020·640/Cu 3088·132
Mn 4030·755 Cu 4104·226
Ni 3050·819/Cu 3088·132

VOL. 5 1952/5

Series C :

As 2349·84/Cu 2363·21
Be 2348·610/Cu 2363·21
P 2553·28/Cu 2363·21
Te 2385·76/Cu 2363·21

Quantitative interpretation of the spectra

Ratios of intensities of added element lines to those of internal standard copper lines were determined by reference to iron lines of known relative intensities. A group of lines from 3153 to 3244 Å proved suitable for this purpose (G. H. DIEKE and H. M. CROSSWHITE [1]). Where necessary, extrapolation was resorted to, using the density/log I calibration for the stronger lines and the SEIDEL function [log $(d_0/d-1)$] in place of the density (log d_0/d) for the weaker lines and the spectrum background.

A correction for spectrum background was made for each line measured, thus:

$$\frac{I_X}{I_{Cu}} = \frac{I_{(X+Bg)} - I_{Bg}}{I_{(Cu+Bg')} - I_{Bg'}}$$

where I_X, $I_{(X+Bg)}$ and I_{Bg} are the intensities of the line of the element studied, the line plus background, and the spectrum background in the vicinity of the line, respectively. I_{Cu}, $I_{(Cu+Bg')}$ and $I_{Bg'}$ are similar intensities for the internal standard copper line and background.

Since the calibration curve log (I_X/I_{Cu}) versus log per cent X should be linear, even down to the smallest concentrations measurable, any deviation from linearity may be ascribed to the presence of a small quantity of the element as impurity in the pure copper used in the preparation of the alloys. Projecting the value of log (I_X/I_{Cu}) from the curve to the best straight line through the points given by the higher percentages, the true value of the content is obtained. The difference between the two values then gives the residual quantity present in the pure copper. Results obtained in this way for bismuth, lead and silver are confirmed by previous results obtained visually in the analysis of *Matthey* copper, and this appears to provide an adequate justification of the procedure adopted.

Scope of the investigations

So far the spectrographic work has been mainly concerned with checking the compositions of the standards containing the smallest quantities of added elements. By implication, should these prove satisfactory, the alloys containing the larger quantities, which are relatively unaffected by the residual impurities in the pure copper, should also be satisfactory.

It was considered that the preliminary results obtained were sufficiently satisfactory to justify proceeding with the final preparation of the standards. The compositions of the *A* series for bismuth, lead, silver and tin and the *B* series for cobalt, manganese and (subject to further checks) nickel, now appear to be fairly well established. The estimates, derived by extrapolation, for the residual impurities present in the pure copper used in the preparation of the standard alloys agree quite well with the visual estimates made during the course of selecting copper of a suitably high degree of purity (see Table 2).

Further tests will, of course, be made, particularly in the *C* series, in which case several spectroscopic difficulties have been encountered.

Further investigations

While the globule arc method is suitable for the determination of the smallest quantities of the common impurities in copper, a less sensitive method will probably be required for checking, for example, the higher silver contents. The silver line 3382·9 Å rapidly becomes too strong for accurate density measurements, when the content exceeds 0·001 to 0·002 %. No other suitable line has been found.

With regard to the *C* series of standards, in the absence of an appropriate method of photographic plate calibration in the spectral region 2300–2400 Å, only density differences have been obtained. However, the results for arsenic, beryllium and tellurium gave reasonably good calibration curves.

No selenium lines were detected in the spectrum of the standard containing 0·01 % Se (by dilution) although an *Ilford* Q 2 plate was used. M. Milbourn [2] found a solid electrode arc to be better than a globule arc for the detection of 0·007 % Se in copper. This technique will be studied in the final testing of the rod standards.

The phosphorus lines showed very little difference in density and no correlation with percentage content. Zinc was not detected below 0·013 % Zn (by dilution) and this may be due to volatilisation during the early stage of running the globule arc.

Further work is now in progress to solve the various problems outstanding.

Acknowledgement—The author wishes to thank the Directors of Johnson, Matthey & Co. Ltd., for permission to publish.

Discussion

H. Kaiser: The residual contents of trace elements can be computed in a similar way to a background correction, and the evaluation is very easily made with a calculating board. (Translation.)

D. M. Smith: I agree that a graphical calculator could be used for the determination of residual impurity contents. The use of simple subtraction of intensities and logarithmic graphical presentation of the results had advantages, however, in instructing laboratory assistants in the underlying principles of the method. Moreover, the measurements were only made for this special purpose and were not of a large-scale routine character.

Summary

Three graded series of "Matthey" copper standards are in course of preparation, intended to cover the ranges 0·05 % to 0·0001 % of Al, Sb, Bi, Cr, Ga, Pb, Ag, Sn (Series A), Co, Fe, Mn, Ni, Si (Series B), and 0·05 % to 0·001 % of As, Be, P, Se, Te, Zn (Series C).

Chemical analyses have been made of the 0·05 % standards and the compositions of the dilutions of these alloys with pure copper are now being checked spectrographically, with particular reference to the standards containing the smallest amounts of added elements, using a globule arc method. Plate calibration is effected by means of an iron arc spectrum and a correction for spectrum background is made for each line measured. By extrapolating the linear portion of the log ($I_{element}/I_{copper}$) *versus* log % element calibration curve, the residual impurities in the pure copper can be estimated.

Satisfactory checks have been obtained in the case of bismuth, silver, tin, cobalt, and manganese and the investigation of the remaining elements is in progress.

References

[1] Dieke, G. H. and Crosswhite, H. M.; J. Opt. Soc. Amer. 1943 **33** (8) 425–434. [2] Milbourn, M.; J. Inst. Metals 1944 **70** 56.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 5 to 8. Pergamon Press Ltd., London

Über einige Verbesserungen an den Apparaturen für die spektrochemische Analyse

H. Bückert

OPTICA Soc. p. Az., Milano

Die Laboratorien der europäischen Metall herstellenden und verarbeitenden Industrie sind heute noch zum größten Teil mit Spektrographen mittlerer Dispersion ausgerüstet, welche ausreichend sind für die qualitative und quantitative Analyse der Nichteisenmetalle und Legierungen, von Baustählen und von Gußeisen. Die Leistung dieser Apparaturen kann jedoch erhöht werden, wenn man die Verbesserungen berücksichtigt, die in letzter Zeit an den elektrischen Generatoren sowie an den Geräten zur Beobachtung und Auswertung der Spektren vorgenommen werden konnten.

Fig. 1. Gesteuerter Funkenerzeuger mit 12000 pF Kapazität. Das beschriebene Bogengerät ist in einem Schrank gleicher Form und Größe montiert.

Bis vor wenigen Jahren arbeitete man allgemein mit gesteuerten Funkenerzeugern von 3000—6000 pF Kapazität. Es hat sich jedoch ergeben, daß man mit höheren Kapazitäten in sehr vielen Fällen eine größere Analysengenauigkeit, eine schnellere Stabilisierung des Funkens und eine bedeutend kürzere Belichtungszeit erhält. So benötigt man beispielsweise bei der Bestimmung von Si in Grauguß bei 3000 pF eine Vorfunkzeit von 3 min und eine Belichtungszeit von ca. 90 sec. Bei 12000 pF verringert sich die Vorfunkzeit auf 30 sec und die Belichtungszeit auf ebenfalls ca. 30 sec.

Auch der Abreißbogen, der besonders für die quantitative Spurenanalyse von Bedeutung ist, konnte in verschiedener Hinsicht verbessert werden [1]. Seine Leistung wurde auf 15 A, 300 V erhöht, und mittels einer mechanischen Schalteinrichtung konnten sowohl die einzelnen Stromstöße, wie auch die Gesamtdauer jeder Brennperiode und jedes zündungsfreien Intervalles mit der Netzfrequenz synchronisiert werden. Die Brenndauer kann heute zwischen $^1/_{20}$ und 2 sec, die Ruhedauer zwischen $^2/_{10}$ und $5^1/_2$ sec in 20 verschiedenen Verhältnissen eingestellt werden, so daß man

für jede Analyse die jeweils geeignete Anregungstemperatur wählen und eine genügend lange Ruhedauer einschalten kann, damit die Elektroden sich wieder hinreichend abkühlen können. Ferner wurde ein elektronischer Spitzenstrommesser eingebaut, der es ermöglicht, die im gezündeten Bogen tatsächlich vorhandene Spitzenstromstärke zu messen. Auf einem zweiten Instrument kann die Spannung kontrolliert werden. Der Abreißbogen ist demnach heute ebensogut reproduzierbar wie der gesteuerte Funken und ermöglicht daher sehr genaue quantitative Bestimmungen wie sie mit anderen Methoden im Bogen kaum erzielbar sind.

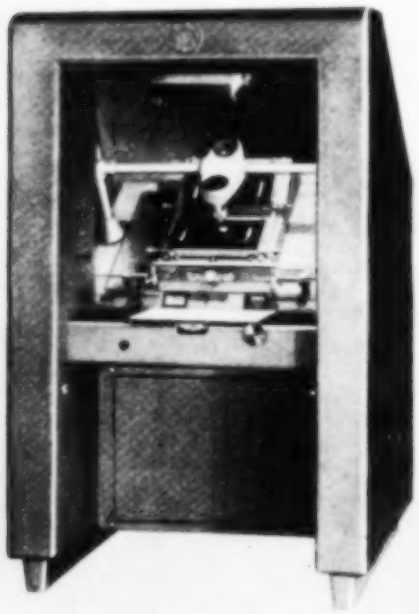


Fig. 2. Auswertgerät mit Doppelprojektor und Schnellphotometer.

Was die Auswertung der Spektren anbetrifft [2], so hat für qualitative Analysen der Doppelprojektor immer größere Verbreitung gefunden. Da man hiermit jedes Spektrum der einen Platte mit jedem beliebigen Spektrum auf der Vergleichsplatte in direkten Kontakt bringen kann, ist eine sehr schnelle und trotzdem sehr genaue Durchmusterung der Spektren mit diesem Instrument möglich. In Industrielaboratorien findet daher auch die qualitative Analyse immer mehr Eingang, denn sie ermöglicht eine rasche Prüfung angelieferter Rohmaterialien, wie auch die Durchführung von Zwischenkontrollen in der Produktion, ohne daß diese hierdurch im geringsten gestört wird.

Was die Mikrophotometer anbetrifft, so konnte durch Verwendung moderner Typen von Photozellen die Empfindlichkeit der Apparate sehr erhöht werden. Man erzielt heute Endausschlag der 1000 mm langen Galvanometerskale bei 21facher Vergrößerung und 20 mm Spalthöhe bei unbelichteter Plattenstelle bereits mit einer Spaltbreite von 0,02 mm. Diese Empfindlichkeit ist notwendig, wenn man gute quantitative Analysen an einfacheren Eisenspektren (Baustähle, Gußeisen) mit mittleren Quarzspektrographen durchführen will.

Zur Untersuchung von Werkzeugstählen, Mineralien und anderen Materialien, die sehr linienreiche Spektren ergeben, genügt dagegen die Dispersion dieser Modelle mittlerer Größe nicht mehr. Wenn man für derartige Bestimmungen heute oft Gitterspektrographen verwendet, so geschieht dies nicht, weil diese gegenüber gleichwertigen Prismenspektrographen in dem normalerweise interessierenden Spektralbereiche irgendwelche Vorteile bieten, sondern lediglich, weil Prismenapparate gleicher Leistung und gleich günstiger Bauweise bisher nicht hergestellt wurden. Wenn man ein Quarzprisma mit gekrümmten Flächen — ein sog. Féry-Prisma — benutzt, kommt man jedoch auf einen Aufbau, der dem eines Gitterapparates sehr

VOL
5
1952/

nahe kommt. Vor allem ist das Spektrum in seiner gesamten Länge zugängig, ohne daß das Prisma oder andere optische Elemente bewegt werden müssen. Der Aufbau des Spektrographen ist daher außerordentlich stabil. Außerdem besitzt er alle Vorteile eines Prismenspektrographen: Große Lichtstärke, gute Liniendefinition, keine störenden Nebenspektren, und außerdem ist die Optik bei dieser Konstruktion vollkommen reflexfrei, und die Lichtverluste durch Reflektion und Absorption sind geringer als bei anderen Quarzspektrographen.

Um eine in jedem Falle ausreichende Dispersion zur Verfügung zu haben, wurde bei dem beschriebenen Modell, welches heute serienmäßig gebaut wird, eine

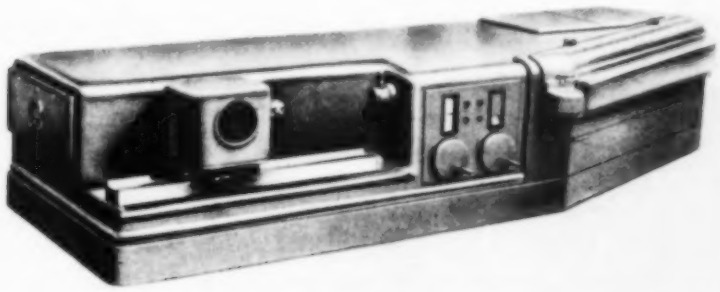


Fig. 3 Quarzspektrograph B4, mit Féry-Prisma. Arbeitsbereich 2000—10000 A.

Kamerabrennweite von 3600 mm zugrunde gelegt, wobei sich folgende Dispersionswerte ergaben:

bei 2200 Å — 1,0 Å/mm,
bei 2500 Å — 1,5 Å/mm,
bei 2800 Å — 1,8 Å/mm,
bei 3200 Å — 5,2 Å/mm.

Das gesamte Spektrum von 2000—10000 A kann auf einmal auf 35-mm-Normalfilm aufgenommen werden, wobei bis zu 15 Einzelspektren auf einer Filmlänge Platz finden.

Die große Dispersion ermöglicht es ferner, eine Serie Photozellen für direkte Intensitätsmessungen auf der Brennkurve anzuordnen, so daß das Gerät wechselweise für photographische und für direkte Messungen verwendet werden kann.

Diskussion

H. Kaiser fragt nach dem Astigmatismus des Féry-Spektrographen und dem Grund, weshalb dieses Prisma gewählt wurde.

B. antwortet: Da die Anordnung von Spalt, Prisma und Brennebene (bzw. Brennkurve) in einem Féry-Spektrographen die gleiche ist wie in einem Gitterspektrographen und alle diese Elemente auf dem Rowland-Kreis liegen, befindet man sich auch was den Astigmatismus anbetrifft, in der gleichen Lage. Der Astigmatismus eines Féry-Spektrographen ist demnach weder größer noch kleiner als der eines gleichartigen Gitterspektrographen. Im übrigen wurde dem Féry-Prisma der Vorzug gegeben, weil es reflexfrei ist und weil man infolge Wegfall des Objektives

auch Apparate mit sehr großen Prismen bauen kann, so daß trotz der langen Brennweite das Öffnungsverhältnis und das Auflösungsvermögen in jeder Weise ausreichend sind. Auf die weiteren Vorteile dieser Konstruktion wurde bereits eingegangen.

Summary

Most laboratories of the European metallurgical and mechanical industry are still equipped with medium-dispersion spectrographs. These equipments, although they meet the requirements of qualitative and quantitative analysis of non-ferrous metals and alloys, plain steels and cast-irons, can be improved and modernized by advances recently achieved in the field of excitation, as well as in that of observation and measuring devices.

The latest models of controlled-spark generators work with a capacity ranging from 10000 to 12000 pF, as compared with the 3000 to 6000 pF obtainable from pre-war models. This as well as other improvements make it possible to obtain better, more dependable results, at the same time shortening the pre-sparking time, and consequently the time required for quantitative analysis.

Also the use of the interrupted arc, whose adoption was stalled by the war, has been advanced by the recent introduction of a number of improvements. The intensity of the arc current has been raised to 15 Amp, special mechanical and electric devices having been developed through which the burning and rest time can be varied from one-twentieth of a second to five and a half seconds. Consequently, the most suitable excitation temperature, as well as the most advisable rest time to let the electrodes cool down can now be selected for each type of analysis. Reproducibility of results is not inferior to that obtainable with spark generators.

The Double Projector makes it possible to view close to each other, or even to superimpose, two spectra from separate plates, thus making it possible to obtain rapidly a dependable qualitative determination.

A very high degree of sensitivity has been reached with microphotometers owing to the adoption of modern types of photoelectric cells, which measure both extremely thin and dense lines with considerable precision.

As far as the spectrographs are concerned, a high degree of dispersion is required in the analysis of alloy steels and of several other ferrous materials. An improvement in this field has been achieved by adopting a curved-surface prism in which the high dispersion is associated with the advantage of a marked luminosity, extreme sharpness and complete absence of ghost spectra and scattered light. An accessory for direct quantitative measurement by means of a set of photocells can be useful for routine analyses.

Schrifttum

[1] BÜCKERT, H.; Ein neues Bogengerät. Spectrochim. Acta 1952 **4** (6) 525. [2] BÜCKERT, H.: Ein neues Auswertegerät für die spektrochemische Analyse. Spectrochim. Acta 1952 **4** (6) 476.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 9 to 10. Pergamon Press Ltd., London

Nouvel appareillage simplifié utilisable pour lecture directe

J. Orsag

Service des Recherches de la Cie Pechiney à Chambery

Les besoins d'analyse rapide de la *Compagnie Pechiney* ont été, comme on le sait, à l'origine de la construction du spectrographe à lecture directe étudié en collaboration, et actuellement fabriqué par «Radio-Cinéma»; plusieurs conférences ont déjà décrit les principes, la réalisation et les résultats de cet appareil. Par sa construction, cet instrument peut analyser n'importe quel alliage à un nombre même très élevé d'éléments d'addition.

Cependant, la *Compagnie Pechiney* a plusieurs usines ne produisant que de l'Aluminium, à l'exclusion des alliages. Pour contrôler la fabrication de ces usines, il suffit de connaître à chaque instant la teneur en Fer et Silicium de l'Aluminium produit.

Un appareillage fut donc créé par Radio-Cinéma, qui réunit la robustesse et la simplicité requises. Cet appareillage comprend:

1. un générateur construit par Mr. Durr, à étincelle pilotée (ce qui est indispensable pour la pureté du spectre) et disposant des 3 régláges: 0,80, et 320 cm de Self, 4500 cm de capacité.

2. le spectrographe déjà décrit en détail par son constructeur, Mr. Cojan de la S.G.O. et dont nous rappelons les caractéristiques: deux prismes de 60° dispersant la région 2145—6000 Å sur 103 mm, luminosité d'environ F/14, grand pouvoir de résolution, faible inclinaison de la plaque sur l'axe de l'objectif de chambre (32°). Coudé à 90°, l'appareil est très petit et très robuste.

Le chassis photographique de cet appareil peut s'effacer en quelques secondes, et être remplacé par une tête de lecture simple, comprenant 2 multiplicateurs d'électrons fixes, une série de fentes également fixes, et des miroirs placés de telle sorte qu'ils réfléchissent la lumière incidente sur les multiplicateurs.

Pour des raisons d'encombrement et de simplicité, on n'enregistre que la radiation de l'élément de base par l'un des multiplicateurs, et les radiations des 2 ou 3 éléments par l'autre.

En se limitant ainsi, l'appareil reste très robuste et peut être manipulé par un personnel sans aucune spécialisation.

Par lecture directe, on peut donc analyser n'importe quel alliage donnant des spectres simples (alliages légers de l'Aluminium, du Magnésium; Cuivre; Laitons et Bronzes; alliages de Pb, Sn, Zinc); bien entendu, cet appareil n'est pas destiné à l'analyse des alliages complexes, ou des alliages dont le métal de base à beaucoup de raies.

L'emploi général, sur plaque photographique, reste possible et facile; en quelques secondes on peut remplacer la tête de lecture directe par un chassis photographique, et inversement. Sur plaque photographique on peut étudier tous les alliages dont la complexité de spectre reste compatible avec la dispersion de l'appareil.

Un petit densitomètre complète cet appareillage.

L'amplification et l'enregistrement des courants photoélectriques des multiplicateurs d'électrons se feront de la même manière que sur le grand équipement déjà décrit.

Résumé

Les analyses métallurgiques de la *Cie Pechiney* seront obtenues par deux équipements identiques en leur principe, et ne différant que dans leur réalisation. Les deux appareils peuvent enregistrer des spectres par lecture directe ou par photographie et utilisent les mêmes cellules et le même amplificateur. Mais l'un, très simple, n'analysera que 2 ou 3 éléments constituant les impuretés de l'Aluminium; très robuste, on pense que les contremaîtres des usines pourront contrôler, avec son aide, la production routinière d'une usine.

L'autre appareillage, déjà décrit, peut analyser un nombre quelconque d'éléments, et son emploi sera étendu aux métaux à spectres complexes (aciers par exemple) dès que les spectrographes à grande dispersion, que cet emploi rendra nécessaires, seront construits.

Summary

The outfit consists of a controlled spark unit by Durr which gives a spectrum of satisfactory reproducibility and a two-prism spectrograph of aperture *f*/14, giving a spectrum 103 mm long from 2145 to 6000 Å.

The plate holder can be replaced in a few seconds by a reading device having two fixed electron multipliers, a series of fixed slits, and mirrors to reflect the light on to the multiplier cells. One cell reads the radiation from the base element, the other that from two or three alloying element lines in turn. Metals with simple spectra such as copper and aluminium alloys can be directly analysed in this way. The use of photographic methods remains possible, and can be made more accurate by a specially devised simple densitometer.

VOL.
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 11 to 17. Pergamon Press Ltd., London

L'influence de l'énergie mise en jeu dans la décharge et du caractère de cette décharge sur l'emission des raies spectrales

G. Brucelle

Laboratoire Central de l'Armement Paris

Application au dosage des basses teneurs dans les Aciers

On s'est d'abord proposé de vérifier dans ce travail l'hypothèse suivante: La solution la plus naturelle est la solution de facilité. Conséquence:

L'énergie mise en jeu dans l'étincelle du générateur empruntera pour se dissiper le chemin le plus facile. Autrement dit, si cette énergie est relativement faible, elle s'écoulera plutôt dans les radiations de faible potentiel d'excitation plus faciles à produire.

Si l'on augmente cette énergie, celle-ci devenant plus considérable, la voie la plus facile (radiations de faibles potentiels d'excitation) deviendra plus encombrée et l'énergie se rabattra plus fortement, pour se dissiper, sur la seconde possibilité, c'est-à-dire les radiations correspondant à un plus grand potentiel d'excitation. L'intensité de celles-ci augmentera toutes proportions gardées plus fortement que celle des radiations à faible potentiel d'excitation.

OL.
5
2/53

Conséquences pratiques dans le cas de la décharge du générateur

Un accroissement de l'énergie sous forme d'augmentation de la capacité, ou de la tension dans l'étincelle, facilitera l'émission de raies plus difficiles à exciter. Autrement dit, si l'on considère un couple de raies de natures différentes, constitué par une raie d'arc (atome neutre) et une raie d'étincelle (atome ionisé) d'un même métal, l'émission de cette dernière, qui a un potentiel plus élevé, sera relativement plus renforcée par l'augmentation d'énergie et son intensité sera plus fortement accrue. La différence de densité des deux raies caractérisée par le logarithme du rapport R des déviations du galvanomètre du microphotomètre sera affectée en conséquence. Si la raie d'étincelle figure au numérateur, son intensité augmentant plus fortement, toutes proportions gardées, avec l'énergie, son noircissement sur la plaque photographique augmentera, la déviation du galvanomètre sera plus petite et le rapport R diminuera; si la raie d'étincelle est au dénominateur, le rapport R augmentera.

La règle s'appliquera également à un couple de raies constitué par deux raies d'étincelles de degrés d'ionisation différents et également à deux raies de même nature mais appartenant à des métaux dont les potentiels d'excitation sont différents, par exemple zinc et fer.

Materiel utilisé pour les essais

Spectrographe *Zeiss* Qu 24,
Générateur d'étincelle de Mr. Durr, type *France*,
Schnellmicrophotometer *Zeiss*,
Electrodes cylindriques de 3 mm irradiées pendant l'émission par une lampe à vapeur de mercure.

Augmentation de la valeur de la capacité du générateur

L'accroissement d'énergie a été obtenu par une augmentation de la capacité dont on a fait passer la valeur de 3300 à 9900 picofarads, les autres conditions de l'émission restant constantes. Toutefois le temps de pose a été réduit de façon à maintenir à peu près à la même valeur l'intensité générale des spectres étudiés.

Les essais ont été effectués au moyen de deux aciers: l'un au carbone, l'autre allié (nickel-chrome).

10 couples de raies ont été examinés. Ils étaient constitués par deux raies voisines d'un même métal (fer) ou par une raie de l'élément de base et une raie de dosage de l'élément d'addition. Ils se répartissent de la facon suivante:

a) 4 formés de raies de natures différentes,

b) 2 constitués par des raies d'arc ayant des potentiels d'excitation très voisins,

c) 3 constitués par des raies d'étincelle ayant des potentiels d'excitation très voisins,

d) le 10ème formé de deux raies d'arc appartenant respectivement à des métaux de potentiels d'excitation assez différents.

Résultats

Dans la plupart des cas, le rapport R des déviations du galvanomètre a varié dans le sens prévu, c'est-à-dire que lorsqu'on augmente l'énergie dissipée dans l'étincelle par accroissement de la valeur de la capacité du circuit, l'intensité de la raie d'atome ionisé croît par rapport à celle de la raie de l'atome neutre, alors que la valeur du rapport R ne change sensiblement pas quand on considère deux raies de même nature.

Toutefois quelques anomalies se sont produites, mais on a observé qu'alors l'une des raies du couple était indiquée par Harrison comme étant, soit diffuse, soit reversible. Dans ce dernier cas la radiation tend à être absorbée par les vapeurs qui l'entourent. Elle sera donc d'autant plus absorbée que l'énergie mise en jeu augmentera et l'accroissement de son intensité se trouvera diminué.

C'est ce que l'on a constaté:

Les spectres d'acier donnant lieu à de nombreuses raies perturbatrices gênant parfois l'étude du phénomène à cause du grand nombre de raies composant le spectre du fer et du pouvoir de résolution relativement faible du spectrographe dont nous disposons: *Zeiss* Qu 24, l'étude a été complétée au moyen d'un alliage léger: duralumin et d'un alliage de zinc: zamak, dont les spectres sont relativement peu riches en raies.

Duralumin:

15 couples ont été étudiés,
5 constitués par une raie d'atome ionisé et par une raie d'arc,
4 constitués par une raie d'atome deux fois ionisé et par une raie d'arc,
2 constitués par une raie d'atome deux fois ionisé et une raie d'atome une fois ionisé,
4 constitués par deux raies d'arc.

Zamak:

3 couples ont été examinés,
2 constitués par une raie d'arc
le 3 ème constitué par une raie d'arc et une raie d'atome une fois ionisé.

Les variations de R se sont toujours produites dans le sens prévu, compte tenu des remarques faites précédemment quand il y a reversibilité d'une raie. On a constaté que les variations de R sont plus fortes quand la différence dans l'état d'ionisation des raies est plus grande (cas d'une raie deux fois ionisée et d'une raie d'arc).

Augmentation de la tension dans la décharge

L'accroissement d'énergie a été obtenu cette fois par une augmentation de la tension au secondaire.

La plaque photographique a été déplacée d'une façon continue au moyen d'une commande mécanique. La durée totale du déplacement a été fractionnée de façon à enregistrer des spectres correspondant à des tensions croissantes de 8000 à 12000 v.

Le temps d'exposition a été choisi de façon à ce que les densités optiques des raies examinées se trouvent toujours dans la partie rectiligne de la caractéristique de l'émulsion photographique employée:

Les résultats obtenus avec l'échantillon de duralumin précédemment utilisé sont les suivants:

Tension au secondaire volts	*Couple* Al III 3601,63 / Al I 2652,48	*Couple* Al III 3601,63 / Al II 3050,07
8000	$R = 0{,}52$	$R = 0{,}24$
9000	0,46	0,22
10000	0,40	0,18
11000	0,28	0,14
12000	0,27	0,14

On voit que l'augmentation d'énergie sous forme de l'accroissement de la tension au secondaire produit le même effet qu'un accroissement de la capacité. Conformément au principe posé précédemment la raie la plus ionisée est plus excitee par rapport à l'autre et R diminue. La stabilisation du rapport à partir de 11000 v est probablement dûe à la saturation de la raie 3601,63.

Il faut reconnaître cependant que, dans ce dernier cas, où l'on augmente l'énergie par accroissement de la tension au secondaire, on augmente aussi le caractère d'étincelle de la décharge.

Caractère de la décharge du générateur du type Feussner

Le spectre du fer *Hilger* a été enregistré en formant un arc continu 110 v de faible intensité: 2 amp, et une étincelle du *Feussner* avec $C = 3300$ picofarads; $L = 800$ et 80 microhenrys; $Ts = 12000$ v.

Le couple $\frac{\text{Fe II } 2926{,}58}{\text{Fe I } 3083{,}74}$ a été étudié.

On a obtenu pour une moyenne de trois spectres:
Arc continu, de faible intensité 2,57,
Étincelle L 1 C 1 0,57,
Étincelle L 1/10 C 1 0,27.

L'étincelle du type *Feussner* favorise l'émission de la raie d'étincelle Fe II 2926,58 au détriment de celle de la raie d'arc Fe I 3083,74 et par suite R est sensiblement

plus petit dans la décharge du *Feussner*. Il décroit encore quand on augmente le caractère d'étincelle de la décharge en diminuant la self.

La décharge du *Feussner*, dans les conditions normales L1 C1 a donc bien un caractère d'étincelle.

Augmentation de la valeur de la self du circuit de décharge

On a cherché à diminuer le caractère d'étincelle de la décharge en se rapprochant du caractère d'arc par l'augmentation de la self du circuit de décharge. On a fait varier le temps de pose de façon à maintenir constante l'intensité générale du spectre. Les mesures de R sur les deux couples déjà utilisés ont donné pour le duralumin 21200 les résultats suivants:

Valeur de la self	*Couple* $\frac{\text{Al III } 3601{,}63}{\text{Al I } 2652{,}48}$	*Couple* $\frac{\text{Al III } 3601{,}63}{\text{Al II } 3050{,}07}$
1 L (800 microhenrys)	0,26	0,12
2 L	0,40	0,17
4 L	0,45	0,23

L'augmentation de R montre que l'émission de la raie d'arc ou de la raie moins ionisée est favorisée par rapport à celle de la raie fortement ionisée quand on augmente le caractère d'arc de la décharge.

VOL.
5
1952/

Effet de l'accroissement de l'énergie dans l'arc

Des essais ont été effectués en augmentant sensiblement l'énergie dans l'arc en portant son intensité de 2 à 10 amp.

On a obtenu pour un couple mixte de raies du fer: $\frac{\text{Fe II}}{\text{Fe I}}$ les valeurs suivantes pour R:

Arc continu faible intensité 110 v 2 amp . . 6,65
Arc continu forte intensité 110 v 10 amp . . 2,18
Étincelle normale *Feussner*: L 1—C 1 2,10
Étincelle *Feussner* L 1/10—C 1 0,80

On constate donc:

1. L'accroissement de l'énergie dans l'arc favorise également l'émission des raies d'étincelle plus difficiles à exciter et dont le caractère ne correspond pourtant pas à l'émission.

2. L'arc continu à forte intensité et l'étincelle du type *Feussner* avec les conditions habituelles L1—C1 semblent se comporter de la même façon au point de vue de l'émission des raies dites d'étincelle.

Conclusions

L'hypothèse faite sur la répartition de l'énergie dans l'émission des raies spectrales s'est confirmée.

Une augmentation de l'énergie mise en jeu dans l'étincelle favorise l'émission des radiations plus difficiles à exciter et l'intensité des raies correspondantes est plus fortement accrue que celle des autres raies dont le potentiel d'excitation est plus faible. L'inverse se produit quand l'énergie dans l'étincelle diminue. Ce phénomène

a été également constaté par Mr. TRICHE (Colloque de Strasbourg) qui en cite l'applications dans l'émission du sulfure de fer et du fer métal dans laquelle les raies de l'atome neutre sont renforcées par rapport aux raies de l'atome ionisé pour le sulfure.

L'accroissement de l'énergie dissipée dans l'arc favorise également l'émission des raies d'étincelle.

Il y aura donc intérêt à rechercher, pour augmenter la précision des analyses, des couples de raies de même nature, ceux-ci étant moins sensibles aux variations qui se produisent généralement au cours de l'émission.

La décharge d'un générateur du type *Feussner* a bien dans les conditions habituelles $C = 3300$ picofarads, $L = 800$ microhenrys, un caractère d'étincelle. Ce caractère d'étincelle est sensiblement augmenté quand on réduit la valeur de la self du circuit de décharge et inversement.

Application au dosage de basses teneurs dans les aciers

La quantité d'énergie étant comme nous venons de le voir, le facteur primordial contribuant à l'émission des raies spectrales, nous avons pensé qu'il y aurait intérêt dans le cas du dosage des basses teneurs à utiliser cette donnée pour avoir la plus grande sensibilité dans ces dosages et d'employer de préférence l'arc dans ce cas particulier.

En effet la quantité d'énergie instantanée dE/dt développée par l'arc est beaucoup plus grande que celle produite par l'étincelle. L'on obtient par exemple le même noircissement de l'émulsion photographique pour une raie déterminée avec un temps d'exposition 7 à 8 fois plus court avec un arc moyen d'intensité 2 amp, qu'avec l'étincelle *Feussner* dans les conditions habituelles.

Comme il s'agit dans le cas des basses teneurs d'accroître le plus possible l'intensité de raies faibles se trouvant près du seuil de l'émission, l'arc devait, semble-t-il, donner de meilleurs résultats.

Des essais comparatifs ont donc été effectués en utilisant d'une part:

L'étincelle obtenue dans les conditions suivantes:

Générateur d'étincelle, type France construit par Mr. DURR avec conditions habituelles.

Capacité 3300 picofarads, self 800 microhenrys.

Tension de charge du condensateur 10000 v.

L'arc a été obtenu au moyen de l'ensemble des deux générateurs: *France* et *Gams*. C'est un arc interruptif unidirectionnel de fréquence 50—Intensité 2 amp.

Dans tous nos essais, les temps d'exposition ont été choisis en sorte que les densités optiques des raies de dosage correspondent à la partie rectiligne de la caractéristique des émulsions photographiques employées.

Dosage du molybdène

Les essais ont été effectués en se référant aux deux couples suivants:

a) Raies d'atomes neutres

$$\frac{\text{Fe I } 3205{,}40}{\text{Mo I } 3170{,}54}$$

b) Raies d'atomes ionisés

$$\frac{\text{Fe II } 2828{,}63}{\text{Mo II } 2816{,}15}$$

Seule l'émission à l'arc a permis de réaliser au moyen de la raie d'atome neutre 3170,54 le dosage correct du Molybdène au moins jusqu'à 0,02%.

L'émission par étincelle en se référant pourtant à la raie ultime VI de l'atome ionisé 2816,15 donne une droite de dosage limitée inférieurement à 0,18% et qui s'incurve fortement à partir de 0,15%.

A plus forte raison, si l'on se réfère à la raie Mo I 3170,34 l'émission à caractère d'étincelle ne donne pas de résultats satisfaisants.

Dosage du silicium

Le dosage avec le couple de raies d'atomes neutres

$$\frac{\text{Fe I } 2518{,}10}{\text{Si I } 2516{,}12}$$

est réalisable jusqu'à 0,01% à condition d'utiliser l'émission à caractère d'arc.

La droite de dosage obtenue quand on utilise l'émission par étincelle s'incurve nettement vers 0,15%.

Dosage du vanadium

On a pu obtenir une droite de dosage descendant à 0,03% au moyen des couples de raies d'atomes ionisés.

$$\frac{\text{Fe II } 3154{,}20}{\text{V II } 3110{,}70}$$

ou avec le couple mixte:

$$\frac{\text{Fe I } 3083{,}74}{\text{V II } 3110{,}70}$$

quel que soit le mode d'émission arc ou étincelle.

Le couple de raies d'atomes neutres

$$\frac{\text{Fe I } 4375{,}9}{\text{V I } 4379{,}2}$$

ne permet les dosages que jusqu'à 0,06%, la raie n'apparaissant pas à 0,03%, et à condition d'utiliser nécessairement l'arc. La raie 4379,2 est pourtant la raie ultime VI de l'atome neutre.

La supériorité d'un arc stable comme moyen d'émission pour le dosage des basses teneurs s'est donc nettement affirmée.

Des dosages de teneurs de l'ordre de 0,05% en silicium, manganèse, nickel, chrome et molybdène dans un fer *Armco* effectués dernièrement au *Laboratoire Central de l'Armement* de cette façon ont donné d'excellents résultats.

Les raies de dosage utilisées sont pourtant les raies habituelles, tantôt d'atomes neutres: Si I 2516,12 et Ni I 3414,76 et tantôt d'atomes ionisés: Mn II 2939,30, Cr II 2677,15 et Mo II 2816,15.

Conclusions

L'émission à caractère d'arc, plus sensible que l'émission à caractère d'étincelle, est à préconiser pour le dosage des basses teneurs. Elle peut être utilisée même dans le cas où l'on est obligé d'avoir recours à une raie de dosage d'atome ionisé.

En effet l'émission des raies de dosage qui se trouvent au seuil de sensibilité est améliorée par le fait que l'énergie instantanée dE/dt développée dans l'arc est beaucoup plus forte que dans l'étincelle.

VOL.
5
1952/

2. Il y a intérêt pour ces dosages à choisir autant que possible des raies d'atomes neutres dont la nature correspond au mode d'émission recommandé: Toutefois, on a constaté que la raie UI 4379,2 raie la plus ultime de l'atome neutre, est moins sensible que la raie VII 3110,70 qui n'occupe que le 3ème rang d'après HARRISON dans l'ordre de sensibilité décroissante des raies de l'atome ionisé. Dans ce cas particulier où l'on utilise une raie d'étincelle, l'émission à l'étincelle peut donner également de bons résultats.

3. Il n'est pas nécessaire que la raie homologue du métal soit de même nature que la raie du métal à doser, car ici la précision de l'analyse a moins d'importance que la sensibilité.

Résumé

L'augmentation de l'énergie dissipée dans la décharge sous forme d'accroissement de la valeur de la capacité ou de la tension favorise dans l'étincelle du type *Feussner* l'émission des raies ionisées ou d'un potentiel d'excitation plus élevé, plus difficiles à exciter.

Un accroissement de l'intensité dans l'arc produit le même résultat.

L'application de cette règle a conduit à la résalisation pratique du dosage des basses teneurs dans les acciers jusqu'à 0,01 % en utilisant comme moyen d'émission l'arc stabilisé obtenu par l'ensemble des deux générateurs *France* et *Gams*, construits par Monsieur DURR. On se réfère autant que possible à des raies d'arc, mais les dosages sont également réalisables avec des raies d'atomes ionisés. En effet l'émission des raies de dosage qui se trouvent au seuil de sensibilité est améliorée par le fait que l'énergie instantanée dE/dt développée dans l'arc est beaucoup plus forte que dans l'étincelle.

Discussion

M. MATHIEU demande si, dans les essais faits par M. BRUCELLE, les temps de flambage et de pose étaient les mêmes pour tous les essais.

M. MATHIEU fait en effet observer que, dans les mesures en lecture directe et instantanée, le rapport des intensités varie preque continuellement; il en résulte que la valeur intégrale finale peut différer considérablement suivant la longueur du temps de pose de chaque essai.

M. BRUCELLE: 1. Dans le cas où l'accroissement de l'énergie a été obtenu par l'augmentation de la capacité du générateur, le temps de pose a été réduit pour que l'intensité générale des spectres conserve à peu près la même valeur. Mais la variation observée de rapports d'intensités des couples de raies ne provient certainement pas de la diminution du temps de pose, car dans le cas où l'on a affaire à des raies de même nature ou de même potentiel d'excitation, il n'y a généralement pas de variation sensible; et qu'autrement les variations ont lieu suivant les cas, ainsi qu'on peut le prévoir, dans un sens ou dans un autre.

2. Dans le oas où l'on a fait varier l'énergie en augmentant la tension au secondaire du générateur, le temps de pose est resté constant et la question ne peut pas se poser.

Summary

The increase in the energy in the discharge of a controlled spark unit with the increase in capacity and voltage corresponds to the emission in the spark of ionised lines of greater excitation potential. An increase in the current of the arc gives the same result. One practical application of this is the quantitative analysis of traces down to 0·01 % in steel. The source is a stabilised arc obtained from a combined *France* and *GAMS* generator, both these being units made by *Durr*. The analysis is made mainly with arc lines but the use of spark lines is equally possible. In fact, the emission of analytical lines which are just strong enough to estimate depends on the dE/dt value and is therefore more likely to take place in the stronger arc-like discharge.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 18. Pergamon Press Ltd., London

Estudio espectral sobre la influencia del estado fisico en la „Haynes stellite alloy No. 30"

Juan Manuel López de Azcona

Instituto Geologico y Minero de España (Madrid)

La aleación No. 30 de la „Haynes Stellite" es a base de cobalto con los siguientes elementos [1]: C—0,33 a 0,50; Cr—23 a 29; Ni—13 a 17; Mo—5 a 7 y Fe 2%.

Esta aleación presenta algunas particularidades muy significativas en sus propiedades físicas con relación a los tratamientos térmicos, como son, la reducción de la elongación por ciento, a partir de los 480° para seguirle un aumento rápido desde los 640° y la reducción de área de manera análoga y para las mismas temperaturas.

Por este motivo, se inició el estudio en curso, del efecto del tratamiento en la emisión espectral, para ello se recurrió a una excitatión dentro del horno de tratamientos, que ataque poco a la superficie emisora y eleve la temperatura de la probeta en pocos grados, para que no se ejerzan cambios en la constitución de la superficie excitada.

Se han obtenido varios espectrogramas entre le temperatura ambiente y los 1000° tanto en procesos de calentamiento como de enfriamiento y se pueden apreciar anomalias en la emisión espectral entre los 640 y 800° y a superiores de 880° C.

Las comparaciones se han establecido con las líneas de Cr, Ni y Mo con respecto a las de Co y en estos momentos se estudia la interpretación de los valores observados, pues al parecer confirman nuevamente las observaciones ya publicadas sobre la influencia de la temperatura y tratamiento de los electrodos en la emisión espectral [2].

VOL.
5
1952/

Summary

This investigation, still in progress, aims at studying the effect of heat treatment of the electrodes on the spectrum emitted by the sample. The spectrum is recorded during the heat treatment, which is carried out in a special furnace, employing a source which does not alter the structure of the specimen.

Some emission anomalies have been observed in the ranges from 640° to 680° C, and above 880° C, both while heating the electrodes and also while cooling them from 1000° C. The study of these spectra will be reported in a paper.

Reference

[1] "Haynes Alloys for High Temperature Service" N 7, 1950, 96 pg. [2] López de Azcona y Camuñas; Variation du noircissement des raies spectrales des alliages industriels pendant le traitement thermique. X^e. Congrès du G.A.M.S. 1948. López de Azcona; Controle spectral du traitement thermique. C.N.R.M. Hainaut. Diciembre 1950. 45—55.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 19 to 23. Pergamon Press Ltd., London

Spektroskopische und elektrische Messungen an Niederspannungsfunken

JAN VAN CALKER

Physikalisches Institut der Universität Münster (Westfalen)

Die steigende Verwendung des PFEILSTICKERschen [1] Niederspannungsfunkens für spektrochemische Zwecke macht es notwendig, die spektroskopischen Eigenschaften dieser Entladungsart eingehend zu studieren. Nun besteht im Niederspannungsfunken bei dem relativ langsamen Ablauf der Entladungsvorgänge im Gegensatz zu anderen Entladungsarten die Möglichkeit, Funkendauer und -Energie unmittelbar zu messen und weitgehend zu verändern, so daß es aussichtsreich war, an dieser Entladungsart die Abhängigkeit des spektralen Charakters von Energie und Zeit zu untersuchen. Diese beiden Größen sind, wie

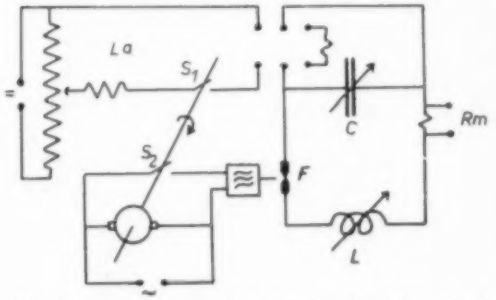


Abb. 1. Schaltschema des fremdgezündeten, hochkondensierten Niederspannungsfunkens.

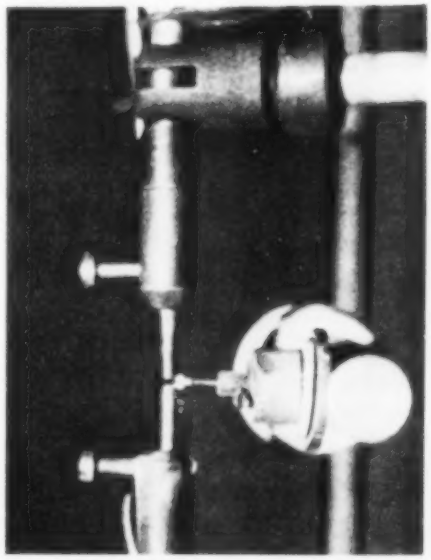


Abb. 2. Elektrodenanordnung und Zündfunke.

K. LAQUA [2] bei zwei bestimmten Energie- und Zeitwerten an kondensierten *Feussner*-Funken gezeigt hat, besonders bedeutungsvoll für die Ausbildung eines bestimmten Spektraltypus.

Für die Erzeugung der Funken wurde eine Anordnung gewählt, die etwa der von PFEILSTICKER angegebenen Schaltung entspricht. Sie wurde lediglich dadurch modifiziert, daß die Zündung nicht induktiv in den Entladekreis übertragen wurde, sondern Hochfrequenzfunken von einer Hilfselektrode die Entladung einleiteten. Hierdurch war es möglich, die Selbstinduktion des Kreises bis auf etwa 0,028 mH herabzudrücken. Durch die variable Selbstinduktion war eine Vergrößerung der Gesamtinduktivität in 5 Stufen zwischen 0,01 und 1,8 mH möglich. Die Kapazität konnte zwischen 125 und 2000 μF verändert werden.

Zur Festlegung der elektrischen Parameter der Entladung wurden die Schwingungsdauer, der Stromverlauf, die Brennspannung und die Zünd- und Restspannung gemessen. Aus diesen Daten ließ sich dann die im Funken umgesetzte Energie E_f und die Funkendauer Θ berechnen.

Die *Schwingungsdauer* wurde durch Resonanz bestimmt. Hierzu wurde der Schwingungskreis bei kurzgeschlossener Funkenstrecke in Reihe mit einem rein Ohmschen Widerstand von 300 Ω an einen Hochfrequenzgenerator mit Verstärker angeschlossen. Bei Variation der Frequenz des Generators ergab sich im Resonanzfall ein steiles Maximum des Spannungsabfalls am Schwingkreis. Man kann abschätzen, daß der Fehler in der bei kurzgeschlossener Funkenstrecke durchgeführten Bestimmung der Schwingungsdauer im Mittel 1,1 % beträgt. Bei maximaler Kapazität und volleingeschalteter Selbstinduktion ergab sich eine Schwingungsdauer von $118{,}0 \cdot 10^{-4}$ sec, bei minimaler Kapazität und Selbstinduktion erhielten wir $1{,}11 \cdot 10^{-4}$ sec.

Der *Stromverlauf* im Funkenkreis kann aus dem Spannungsabfall an dem skineffektfreien Widerstand R_m bestimmt werden, der mit einem Kathodenstrahloszillographen beobachtet wurde. Anschließend konnte ein Hochfrequenzgenerator an das Braunsche Rohr geschaltet und die Ausgangsspannung so eingestellt werden, daß sich gleiche Amplitudenhöhe wie bei der Funkenentladung ergab. An einem Voltmeter konnte dann die Spannung abgelesen werden. Auf diese Weise wurden bei 400 V Ladespannung maximaler Kapazität und minimaler Selbstinduktion Stromstärken von 10420 A und bei minimaler Kapazität und maximaler Selbstinduktion von 115 A gemessen.

Da auch die 2. und 3. Amplitude ausgemessen wurde, bestand die Möglichkeit, das logarithmische Dekrement und somit den *Widerstand* des gesamten Kreises einschließlich Funkenstrecke zu bestimmen. Es ist interessant, daß sich bei festgehaltener Selbstinduktion beim Übergang von minimaler zu maximaler Kapazität, also mit wachsender Stromstärke Widerstandsverminderungen von ca. 30 % ergaben, die allein auf Vorgänge in der Funkenstrecke zurückgeführt werden müssen. Sie stehen in guter Übereinstimmung mit den aus der allgemeinen Gasentladungsphysik bekannten Erscheinungen der fallenden Charakteristik. Die gemessenen Widerstandswerte betrugen im Minimum 0,02 und maximal 0,9 Ω.

Die *Brennspannung* konnte unmittelbar am Oszillographen beobachtet und durch Vergleich mit dem Hochfrequenzgenerator zu 22 V ∓ 10 % bestimmt werden.

Um aus den genannten elektrischen Größen auf die im Funken umgesetzte Energie E_f und die Funkendauer Θ schließen zu können, ist noch die Kenntnis der Zahl der Halbwellen in einem Funken erforderlich. Diese läßt sich oszillographisch unmittelbar beobachten, kann aber wesentlich einfacher aus der Restladung des Kondensators, d. h. also aus der nach beendetem Funken verbleibenden Restspannung ermittelt werden. So betrug z. B. bei $C = 500$ μF, $L = 0{,}2$ mH und Ladespannung = 400 V die Restspannung

nach 4 Halbwellen 180 V,
nach 5 Halbwellen 138 V,
nach 6 Halbwellen 106 V.

Die *Funkendauer* ergibt sich nun zu

$$\Theta = \frac{\tau}{2} \cdot n,$$

wenn n die Zahl der Halbwellen bedeutet.

Bei entsprechender Wahl der Bestimmungsgrößen ergaben sich Funkendauern zwischen 354 und $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ sec.

Die in einer Halbwelle im Funken umgesetzte Energie ist

$$E = \int_0^{\tau/2} U \cdot I \, dt.$$

Da die Brennspannung als konstant und der Stromverlauf in erster Näherung als sinusförmig angenommen werden darf, ist

$$E = U_B \cdot I_{\max} \int_0^{\tau/2} \sin w t \, dt$$

$$= \frac{U_B \cdot I_{\max} \cdot \tau}{\pi}.$$

Hat der Funke n Halbwellen mit den Stromamplituden I_1, I_2, $I_3 \ldots I_n$, so ist die gesamte im Funken umgesetzte Energie

$$E_f = \frac{U_B \cdot \tau}{\pi} (I_1 + I_2 + \ldots I_n).$$

Hieraus ergibt sich bei 400 V Ladespannung der Höchstwert der *Funkenenergie* von 120 Wsec, bzw. bei 250 V Ladespannung 57,2 Wsec und der Minimalwert von 3,17 Wsec.

Zur Beurteilung des spektralen Charakters der Funkenentladung betrachten wir nach dem Vorgang von W. GERLACH das Intensitätsverhältnis von Funken- zu Bogenlinien, wobei wesentlich ist, daß die Elektroden nur aus *einem* Element, in unserem Fall Eisen, bestanden. Als Elektroden dienten Stäbchen von 35 mm Länge und 5 mm ⌀ mit ebener Endfläche.

Zur Charakterisierung der Entladung verwendeten wir die Eisenlinien

Fe I 4859,75 Å und
Fe I 4525,14 Å sowie
Fe II 4923,92 Å und
Fe II 4522,63 Å.

Daraus ergeben sich nun die in der üblichen Weise bestimmten ΔY-Werte.

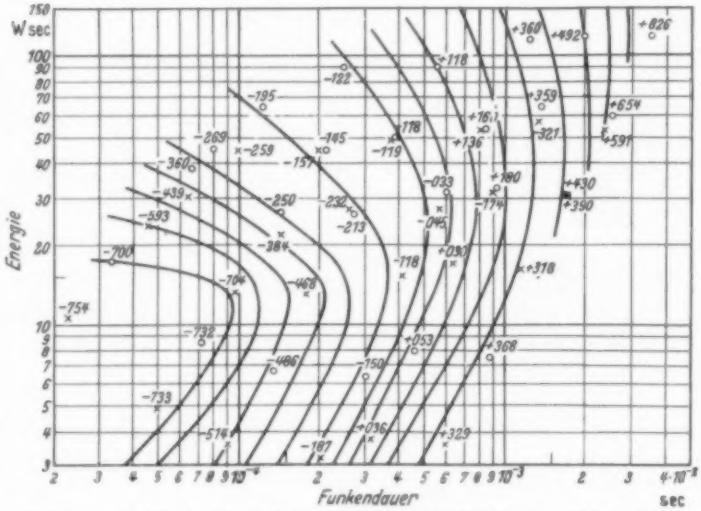


Abb. 3. ΔY-Werte der Linien Fe I 4525/Fe II 4523 in Abhängigkeit von Energie und Funkendauer.

Hinweise auf einen inneren Zusammenhang zwischen den bei den verschiedenen Niederspannungsfunken gewonnenen ΔY-Werten und den Funkendauern sowie den in den Entladungen umgesetzten Energien E_f liefert eine Darstellung in doppellogarithmischem Koordinatensystem. Auf der Ordinate wurde E_f und auf der Abszisse Θ aufgetragen, und so jeder durch ein bestimmtes Wertepaar E_f und Θ festgelegten Funkenentladung ein bestimmter Punkt in diesem Diagramm mit den zugehörigen ΔY-Werten zugeordnet.

Bei Funken mit 400 V Ladespannung ist im Diagramm ein Kreis, bei solchen mit 250 V ein Kreuz gezeichnet. Bei den ΔY-Werten ist jeweils das 0, ... weggelassen. Um die Abhängigkeit der ΔY-Werte von E_f und Θ deutlich sichtbar zu machen, wurden dann noch Linien gleicher ΔY-Werte eingezeichnet.

Aus dem Diagramm ergibt sich, daß auch Niederspannungsfunken in Übereinstimmung mit den auf viel kleinere Energien bezogenen Messungen von K. LAQUA gleichen spektralen Charakter zeigen, wenn in ihnen dieselbe Energie umgesetzt worden ist, und wenn sie darüber hinaus die gleiche Funkendauer haben.

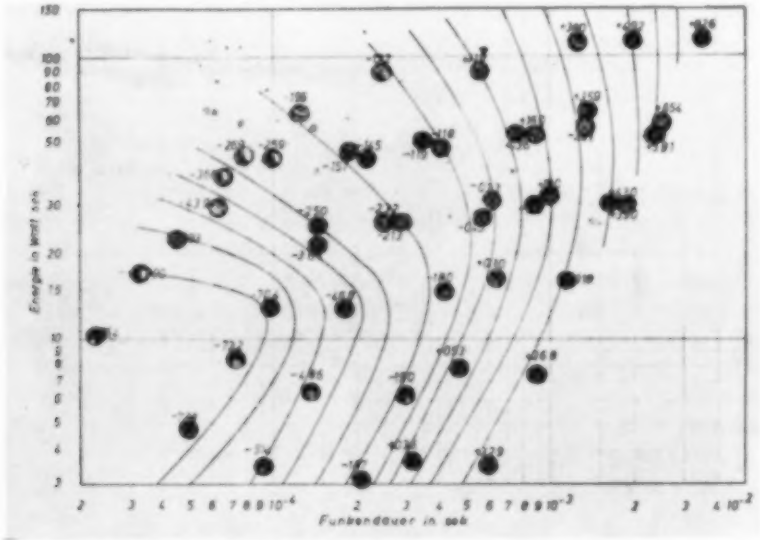


Abb. 4. Änderung der Abfunkfläche mit Energie und Zeit.

Die Leistung, d. h. die umgesetzte Energie pro Funkendauer kann in dem untersuchten Bereich für den Spektralcharakter nicht bestimmend sein, denn wenn dies der Fall wäre, müßten übereinstimmende ΔY-Werte auf Geraden mit einer Neigung von 45° liegen, denn nur auf diesen ist im doppellogarithmischen Maßstab das Verhältnis $E_{f/\Theta}$ konstant.

Hält man die Funkenenergie konstant, so wird das Spektrum mit steigender Funkendauer immer bogenförmiger. Steigert man dagegen die Energie bei konstanter Funkendauer, so wird das Spektrum zunächst funkenförmiger. Dieses Verhalten läuft aber über ein Maximum, und das Spektrum wird bei weiter gesteigerter Energie wieder bogenförmiger.

Dieses Verhalten läßt sich deuten, wenn man die von den Entladungen abgearbeiteten Elektrodenoberflächen betrachtet: Die Größe der abgearbeiteten Fläche wächst mit steigender Energie E_f und mit kleiner werdender Funkendauer Θ.

Ordnet man nun die Elektroden bei den zu der jeweiligen Entladung gehörigen Meßpunkten an, so zeigt sich, daß die Elektrodenoberflächen im Bereich kleiner Energie- und Zeitwerte nur teilweise abgearbeitet sind. Oberhalb des Wendepunktes der ΔY-Kurven dagegen sind die Elektrodenoberflächen ganz abgearbeitet. Es liegt also nahe, anzunehmen, daß das Umbiegen der ΔY-Kurven eine Folge einer

behinderten Entladung ist, d. h. daß sich dann, wenn die Entladung die ganze Elektrodenoberfläche bedeckt, bei weiter gesteigerter Energie ein anomaler Kathodenfall einstellt, wie dies aus der allgemeinen Gasentladungsphysik bekannt ist.

Um di se Frage zu klären, wurden Aufnahmen mit variiertem Elektrodendurchmesser gemacht. Zur Anregung wurde ein Funke aus dem Gebiet der behinderten Entladung gewählt. Innerhalb der Meßgenauigkeit blieben bei diesen Versuchen die Energie E_f und die Funkendauer Θ konstant, die sich somit als unabhängig vom Elektrodendurchmesser erwiesen. Die Entladung bleibt also trotz dieser Variation in dem $E_f - \Theta$ Diagramm an derselben Stelle.

An den Elektroden zeigt sich, daß diejenigen, mit 2, 4, 5 und 6 mm ⌀ vollkommen abgearbeitet sind. Die beiden kleineren sind zusammenhängend angeschmolzen, dagegen zeigen die beiden anderen eine feinnarbige Oberfläche, wie man sie auch an *Feussner*-Funken findet. Die 8- und 10-mm-Elektroden sind nur noch teilweise abgearbeitet. Die vom Funken angegriffene Stelle hat bei beiden dieselbe Größe. Gleichzeitig ergibt sich, daß der Spektralcharakter der Entladung ausgedrückt durch die ΔY-Werte sich von $+0{,}175$ bis $-0{,}530$, also von bogenförmig zu ausgesprochen funkenförmig verändert.

Wir dürfen also sagen, daß im Bereich behinderter Entladung augenscheinlich ganz anomale Verhältnisse vorliegen, so daß auch die Laquasche Formulierung, daß Energie und Zeit für den spektralen Charakter allein bestimmend sind, in diesem Bereich nicht aufrechterhalten werden kann, während sie sonst über einen weiten Energie- und Zeitbereich bestätigt werden konnte.

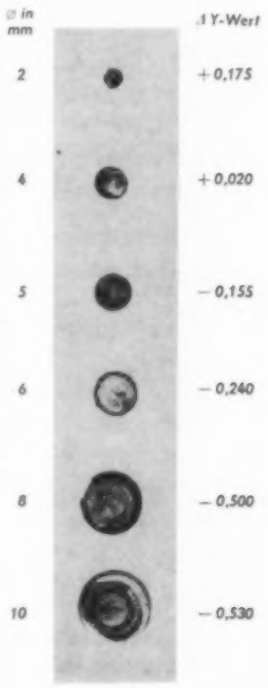


Abb. 5. Zusammenhang zwischen Abfunkfläche und ΔY-Wert bei Variation des Elektrodendurchmessers.

Summary

With an auxiliary electrode to trigger the spark it has been possible to obtain a spark at 220 V d.c. with a capacity value of up to 2000 μF and an inductance of no more than 0,03 mH in the discharge circuit and intensities of up to 10,000 Amps. Current intensity, ignition voltage and sparking time length have been determined by the oscillograph. The corresponding spectra of the iron electrodes which have been used show a systematic variation of the spectral character of the discharge with energy and time. With the delay at the beginning of the discharge at very high energy levels important deviations from the running of a free discharge can be observed. By decreasing the electrode diameter, the spectral characteristics can vary, from a spark-like type to an arc-like.

Literatur

[1] Pfeilsticker, K.: Spectrochim. Acta 1940 **1** (5) 424. [2] Laqua, K.: Dissertation Bonn (1951).

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 24 to 29. Pergamon Press Ltd., London

Ricerche spettrochimiche orientative su alcuni bronzi antichi italiani

Dott. Renzo Baistrocchi

Ist. di Chimica Fisica della Università di Firenze

In relazione ad uno studio sistematico dei bronzi antichi italiani, sono state eseguite presso *l'Istituto di Chimica Fisica* della *Università di Firenze*, sotto la direzione del Prof. Piccardi, alcune analisi spettrochimiche, di carattere orientativo, su campioni di diversa epoca e provenienza. Riferiamo qui i risultati degli esami eseguiti su campioni di bronzo prelevati dalla Fontana Maggiore di Perugia (anno 1250), dalla Statua di S. Ludovico del Donatello (a. 1424) e da frammenti di statue romane (I sec. d. C.) ed etrusche (VI—III sec. a. C.), in quanto questi risultati, a nostro avviso, mettono in evidenza il contributo che la ricerca spettrochimica può portare alla impostazione di alcuni problemi di natura scientifica, artistica ed archeologica ed alla conoscenza delle relazioni economiche dei popoli nel corso dei diversi periodi storici.

Statua di S. Ludovico da Tolosa del Donatello

La statua, opera in bronzo dorato del 1424, si presentava fino a poco tempo fa coperta da una spessa patina verdastra, la cui formazione aveva fatto credere che la doratura fosse scomparsa o seriamente danneggiata. Un recente restauro ha invece rimesso in luce la superficie originaria in ottimo stato di conservazione.

Campioni del bronzo e della patina, sottoposti all'esame spettrografico, hanno rivelato la seguente composizione:

Bronzo: Cu — Sn — Pb — Ni; (Bi, Sb; Ca, Fe, Si traccie)

Patina: Cu — Pb — Au — Si; (Mg, Al, Ca, Mn, Fe traccie).

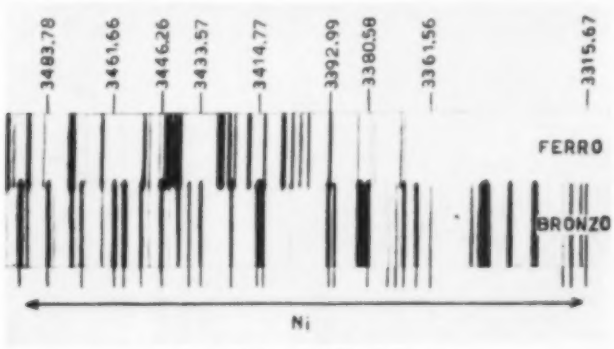
Nello spettrogramma del bronzo è apparsa degna di nota la presenza di numerose ed intense righe del Nichel, elemento che, generalmente, si trova solo in piccole traccie nei bronzi di origine italiana (vedi Fot. 1). Questo ci ha indotto a determinare quantitativamente la sua percentuale, insieme a quella dei componenti principali del bronzo. I risultati della determinazione, eseguita per via chimica, hanno confermato la presenza del Nichel in quantità molto superiore a semplici traccie:

Cu 92,1% — Sn 6,2% — Pb 1,3% — Ni 0,31%.

Poichè il Nichel non era conosciuto all'epoca di Donatello, non si può pensare che sia stato aggiunto con intenzione dal fonditore, ma è da ritenersi invece che esso fosse contenuto come impurezza nei lingotti di Rame o di lega usati nella fusione. In Italia non esistono, d'altra parte, minerali di Nichel o industrialmente utilizzabili o che possano essere scambiati con minerali di Rame, come sembra sia avvenuto nelle miniere della Sassonia; si deve dunque concludere che il bronzo usato per la fusione del S. Ludovico non è di origine italiana. È probabile che sia stato importato dalle Fiandre, dove in quell'epoca esistevano fonderie che fornivano bronzo già allegato da rifondere.

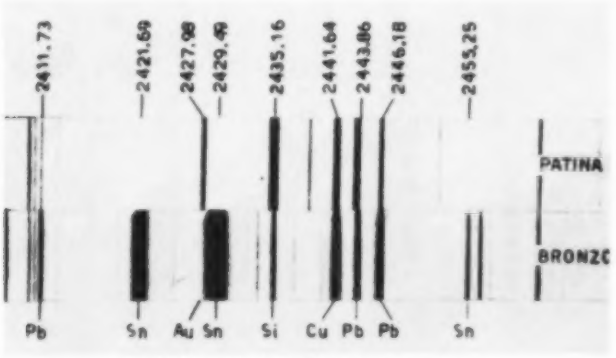
Per quanto riguarda la patina che risulta formata da composti di Rame e di Piombo (con esclusione dello Stagno), ben poco si sa sulla sua formazione al di

sopra dello strato di oro. Fino a tempi abbastanza recenti si riteneva assurdo ammettere il formarsi di una incrostazione del genere su di una superficie dorata, per cui si spiegava il fenomeno come una alterazione chimica dello strato superficiale del metallo nei punti in cui era venuta meno la doratura per cause fisiche o meccaniche. Nel caso del S. Ludovico però, essendo la superficie dorata uniforme ed in



Fot. 1. Statua di S. Ludovico.

ottimo stato di conservazione, si deve ammettere la possibilità di diffusione attraverso l'oro dei componenti del bronzo. A tale diffusione hanno preso parte il Rame ed il Piombo, ma non lo Stagno di cui non si notano traccie nella patina (vedi Fot. 2).



Fot. 2. Statua di S. Ludovico.

Cavallo Romano

Si tratta di alcuni frammenti, tra cui una testa di cavallo completa, appartenenti ad una statua equestre di bronzo dorato del I sec. d. C., che furono ritrovati interrati nei pressi di Ancona. Le caratteristiche e lo spessore del bronzo, insieme al perfetto stato di conservazione della superficie dorata, testimoniano il grado di perfezione raggiunto in quell'epoca dalla tecnica fusoria.

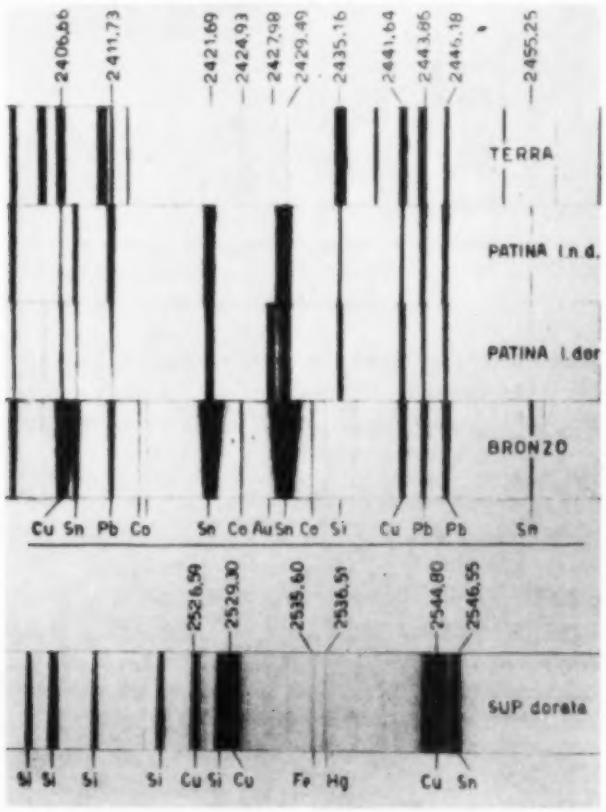
I frammenti si presentano coperti da una patina verdastra tanto sulla superficie dorata che su quella non dorata; la terra, ad essi aderente, presenta pure una

colorazione azzurro verdastra, essendo rimasta impregnata, per uno spessore di alcuni centimetri, dai prodotti della corrosione del bronzo.

Abbiamo eseguito l'esame spettrografico su campioni del metallo, delle due patine e della terra. Nel bronzo si è riscontrata la presenza dei seguenti elementi:

Cu — Sn — Pb; (Co, Ni, Bi, Sb traccie).

Di questi, il Cu, lo Sn ed il Pb si ritrovano pure nelle due patine e danno righe di alta intensità nei relativi spettri; nello spettrogramma della terra invece sono



Fot. 3. Cavallo Romano.

ancora molto evidenti le righe del Cu e del Pb, ma dello Stagno appaiono solo le righe ultime con intensità molto ridotta (vedi Fot. 3). Nello spettro di scintilla della superficie dorata si nota, leggera ma nettamente distinguibile, la riga 2536,51 del Mercurio (vedi Fot. 3 — ultimo spettr. ma). La sua presenza lascia supporre, che pur essendo stato usato, almeno così sembra, un processo di doratura a foglia, ci si sia in qualche modo serviti, per la sua applicazione, del Mercurio.

La composizione quantitativa dei frammenti di bronzo in nostro possesso, determinata per via chimica, è risultata la seguente:

Cu 79,3 % — Sn 9,4 % — Pb 10,8 %.

Un altro frammento esaminato presso la *State University of Ohio* (Stati Uniti di America) è risultato della seguente composizione:

Cu 79,05% — Sn 8,10% — Pb 11,41%.

È interessante notare il comportamento dello Stagno che, presente nel bronzo e nelle patine in proporzione abbastanza elevata, si ritrova solo in piccolissime traccie nel terreno aderente alle patine stesse. Tale fatto fa pensare che lo stagno si trovi nelle patine sotto forma di composto insolubile in quelle soluzioni di varia origine, che, infiltrandosi attraverso il terreno, hanno contribuito nel corso dei secoli a diffondervi i sali di Rame e di Piombo. È probabile che esso si trovi sotto forma di SnO_2 che, secondo quanto asserisce GETTENS [1], costituisce uno dei principali prodotti della corrosione di bronzi da lui studiati.

Rimane da spiegarsi la causa per la quale lo Stagno, che nel S. LUDOVICO non era riuscito a diffondere attraverso lo strato di oro, si ritrovi in notevole quantità nella patina esistente al di sopra della superficie dorata dei frammenti del cavallo (vedi Fot. 3). Si può supporre, data la superficie aperta e limitata dei frammenti esaminati, che lo Stagno non sia diffuso attraverso l'oro, ma che abbia, per così dire, camminato dai bordi al centro dei frammenti stessi; oppure, se la diffusione è effettivamente avvenuta, che abbiano influito su questo diverso comportamento le diverse condizioni ambientali ed il diverso tempo per il quale i due bronzi sono stati ad esse sottoposti. Un esame spettrochimico più approfondito ed esteso ad altri bronzi antichi potrà, tuttavia, fornire utili indicazioni per la soluzione di questo problema che presenta, indubbiamente, un grande interesse dal punto di vista chimico fisico.

OL.
5
2/53

Bronzi sacri del Bagno di Sellene

Durante scavi eseguiti nel 1868 nella zona delle Terme di Chianciano furono ritrovati alcuni frammenti bronzei, che un recente studio ha accertato appartenere a statue raffiguranti divinità protettrici delle acque salutari. Tali statue, la cui fusione risale ai secoli VI—III a. C., si trovavano in un tempio eretto dagli Etruschi per il culto delle acque.

L'esame spettrografico eseguito su sei di questi frammenti ha dimostrato trattarsi di bronzi a base di Rame e di Stagno con percentuali molto varie di Piombo. Queste diversità nel contenuto di Piombo sono chiaramente apprezzabili negli spettrogrammi che riportiamo nella Fot. 4: l'intensità delle righe 2443,86 e 2446,18 del Piombo, che nei primi due campioni appare minore di quella della riga 2441,64 del Rame, è pressoche uguale nel terzo e diviene molto superiore negli ultimi due.

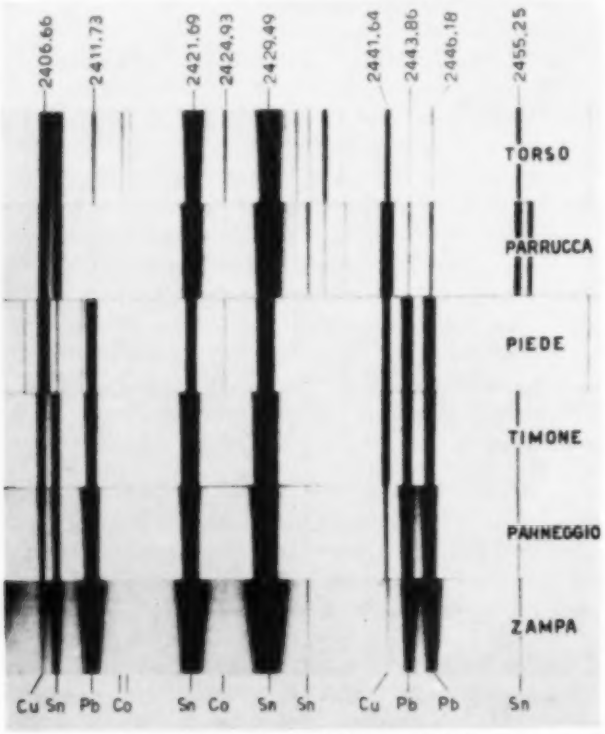
Degna di nota è pure, in alcuni campioni, la presenza di notevoli traccie di Cobalto. La presenza di questo elemento, che non si trova in Italia, lascia supporre che esistessero in quell'epoca correnti di scambio commerciale tra le nostre regioni tirreniche e le regioni in cui il Cobalto è abbondante, per es. la Penisola Iberica.

Le caratteristiche dei bronzi, poste in evidenza dall'analisi spettrochimica, hanno servito, recentemente, a confermare e completare i dati forniti dall'esame dei caratteri formali e stilistici nei riguardi di una attribuzione di questi frammenti a tre diverse statue.

Fontana Maggiore di Perugia

La parte in bronzo della Fontana, la cui costruzione risale alla seconda metà del XIII secolo, consta attualmente di due parti principali: una tazza rotonda sorretta da una colonna centrale ed un gruppo di tre Ninfe, che si innalza al centro della tazza.

La colonna e la tazza sono state con certezza fuse da un Artigiano perugino, detto il Rosso Padellaio, come risulta ancha da una iscrizione che circonda tutta la tazza; il gruppo delle tre Ninfe, invece, rappresenta un'incognita sia nel campo storico che in quello metallurgico. Gli storici infatti, pur ritrovando in esso molte caratteristiche delle fusioni in bronzo successive all'inizio del Rinascimento italiano, tendono ad attribuirlo ad uno scultore di epoca precedente: alcuni propendono per



Fot. 4. Bronzi sacri del Bagno di Sellene.

Arnolfo da Cambio, altri per Giovanni o Nicola Pisano, ai quali appartengono alcune statuette in marmo della stessa Fontana.

L'esame spettrografico eseguito su campioni prelevati dalla Tazza e dal Gruppo ha mostrato trattarsi di bronzi a base di Rame, di Stagno e di Piombo, che presentano, a parte differenze quantitative, alcune piccole diversità di composizione, tra cui la presenza di traccie di Bismuto nella tazza e non nel gruppo. Il dosaggio quantitativo dei componenti principali ha fornito i seguenti risultati:

Bronzo della tazza	*Bronzo del gruppo*
Cu 68,34 %	Cu 84,87 %
Sn 26,16 %	Sn 13,65 %
Pb 4,75 %	Pb 1,46 %.

Dal raffronto di tali dati si deduce che i due bronzi hanno una composizione fondamentalmente diversa: il bronzo della Tazza è del tipo usato normalmente per le

campane, e questo è logico in quanto il Rosso PADELLAIO era soprattutto fonditore di padelle e di campane, e si pensa che solo occasionalmente sia stato incaricato della fusione della Tazza; il bronzo del Gruppo, invece, ha la composizione tipica usata da tutti gli scultori fonditori del '400—'500, di quando cioè l'impiego delle armi da fuoco aveva dimostrato che la miglior lega per questi scopi era quella aggirantesi su 90% di Rame e 10% di Stagno. Si tratta dunque di bronzo da cannoni.

Questa diversità porta a considerare molto improbabile l'ipotesi che il gruppo sia stato fuso dallo stesso Rosso, in quanto questo, data la scarsità di cognizioni metallurgiche propria dell'epoca, avrebbe certamente usato nella fusione la lega che dava il miglior risultato per il suo normale lavoro; si dovrebbe invece supporre, se considerazioni stilistiche inducono ad attribuire l'opera ad un artista del XIII secolo, che uno scultore fonditore di epoca successiva avesse rimodellato in cera e fuso in bronzo il gruppo originale che ragioni climateriche od accidentali avevano forse danneggiato o semidistrutto.

Discussione

R. INTONTI: A proposito del contributo che l'analisi spettrale di emissione può dare alla risoluzione di quesiti che interessano l'archeologia, ricorda i vantaggi dell'arco a fiamma e le applicazioni che a tal fine furono fatte nel 1937 all'*Istituto Fisico dell'Università di Monaco di Baviera*, diretto dal prof. WA. GERLACH; allora si trattava di identificare i costituenti minerali presenti in corniole antiche variamente colorate; con l'arco a fiamma fu possibile localizzare l'analisi a zone vicinissime diversamente colorate.

L'arco a fiamma è indicato specialmente per analizzare materiale cattivo conduttore come porcellane, vetri, pietre preziose.

F. X. MAYER: Es ist erforderlich antike Bronzen u. a. auch auf Tellur zu untersuchen, da z. B. die Erze aus Siebenbürgen dieses Metall enthalten. Wir konnten dies an einigen Stücken nachweisen. Daraus lassen sich Hinweise auf die damaligen Handelsbeziehungen ableiten.

Summary

Results of the qualitative Spectrochemical analyses of some antique bronze objects are reported.

Bibliografia

[1] GETTENS, R. J.; Bull. Fogg. Museum Art 1949 **II** 16–26. J. Chem. Education 1951 **28** 87–96.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 30 to 35. Pergamon Press Ltd., London

Über die Eignung von Gitter- und Prismenspektrographen für spektrochemische Arbeiten

A. Gatterer

Astrophysikalisches Laboratorium der Vatikanischen Sternwarte, Castel Gandolfo

Eine längere Studienreise in den Vereinigten Staaten bot Gelegenheit, die Instrumente und Methoden der spektrochemischen Analyse daselbst kennenzulernen. Was gleich anfangs auffiel, war die große Verbreitung von Gitterspektrographen, mit denen im Gegensatz zu europäischen Verhältnissen in Wissenschaft und Industrie gearbeitet wird. Von kompetenten Kollegen wurden die Vorzüge des Gitters gegenüber dem Prisma gerühmt, so daß eine gründliche Untersuchung der Frage angeregt und schließlich auch ein großer Gitterspektrograph für das Astrophysikalische Laboratorium erworben wurde.

Das Resultat dieser Erfahrungen und Studien soll im folgenden kurz mitgeteilt werden. Die Untersuchung gliedert sich in vier Hauptteile. Im *ersten* werden die Eigenschaften eines für spektrochemische Analysen geeigneten Spektrographen besprochen. Im *zweiten* und *dritten* soll untersucht werden, inwieweit Gitter- und Prismenspektrographen diesen Anforderungen entsprechen. Im *vierten* Teil wird eine kurze Beschreibung des Gitterspektrographen gegeben, der im Astrophysikalischen Laboratorium der Specola Vaticana aufgestellt ist.

VOL
5
1952/

I. Erfordernisse eines Spektrographen für spektrochemische Arbeiten

A. Optische Eigenschaften

a) Es ist selbstverständlich, daß die Korrektion und feinmechanische Ausführung der optischen Teile erstklassig sein soll. Überdies müssen die dispergierenden Systeme in den Bereichen, für die sie verwendet werden, hohe gleichmäßige Durchlässigkeit bzw. hohes Reflexionsvermögen besitzen.

b) Die linieare Dispersion $d\lambda/ds$ soll für linienreiche Spektren (Pt-Metalle, Seltene Erden etc.) nicht unter 5 Å/mm betragen. Bei mittlerer oder geringer Linieuhäufigkeit oder für die Aufnahme von Absorptionsspektren genügt gewöhnlich eine Dispersion von 10—30 Å pro mm. Um leichtere und genauere Wellenlängen messungen zu ermöglichen, soll die Dispersion für einen großen Bereich möglichst homogen sein.

c) Die Auflösung $\Delta\lambda$ sollte für linienreiche Spektren nicht unter 0,3 Å betragen, für linienarme genügen in der Regel 3—6 Å, unter Umständen auch 10—20 Å.

d) Wenn möglich sollte das Bildfeld eben sein, um die Anwendung der teueren und gebrechlichen extradünnen Platten zu vermeiden.

e) Die Lichtstärke, die vor allem von Öffnungsverhältnis abhängt (d/f), sollte auch bei großer Dispersion wenigstens 1:30 betragen, bei mittlerer und kleiner linearer Dispersion etwa 1:15 bis 1:3.

B. Mechanische Eigenschaften

a) Zu wünschen ist: kompakte Konstruktion und robuster Aufbau. Die Lichtführung im Kollimator sollte der Lichtführung in der Kamera möglichst parallel liegen, was meist durch Einschaltung entsprechender Reflexionssysteme (Spiegel oder Prismen) unschwer zu erreichen ist.

b) Das Baumaterial soll widerstandsfähig und haltbar sein, insbesondere die dispergierenden Systeme: Prismen, Linsen, Gitter.

c) Bei großen Instrumenten, die nur Teilbereiche des Gesamtspektrums aufnehmen, sollte die Umschaltung auf die Einzelbereiche leicht und schnell mit genügender Genauigkeit der Justierung erfolgen können. Vollautomatische Apparate würden sich am meisten empfehlen.

II. Inwiefern entsprechen die modernen Prismenspektrographen diesen Anforderungen?

Überlegen wir die Vor- und Nachteile dieses Spektrographentyps.

A. Als *Vorteile* werden gerühmt:

a) *Hohe Lichtstärke.* Das Prisma erzeugt nur *ein* Spektrum, so daß die gesamte Strahlung der Lichtquelle nach Abzug der Absorptions- und Reflexionsverluste in der Abbildung des Spektrums wirksam wird. Diese Verluste sind allerdings manchmal recht bedeutend, so daß man für jedes Gebiet die geeignete Prismensubstanz auswählen muß.

b) *Freiheit von Störlinien*, die es ermöglicht auch recht schwache Linien für die qualitative Analyse (Spurensuche) zu verwenden. Es treten zwar auch bei Quarzapparaten nicht selten schwache Begleiter starker Linien auf (symmetrisch auf beiden Seiten oder auch nur auf einer Seite). Sie sind aber sehr nahe der Hauptlinie und als unreelle Begleiter leicht zu erkennen. (Vgl. Ric. Spettr. 1940 **1** 115–121.)

c) *Große Dispersion und entsprechend hohe Auflösung gegen kürzere Wellenlängen*, bei Glas im Blau und Violett, bei Quarz im kurzwelligen Teil des Ultraviolett. Es lassen sich in diesen Gebieten mit mittleren Prismeninstrumenten leicht Leistungen erzielen, die erst mit großen langbrennweitigen Gitterinstrumenten erreichbar sind. Dabei hat das Quarzprisma im UV noch den Vorteil, daß bei der kürzeren Brennweite der Weg in der absorbierenden Luft bedeutend kürzer ist als bei den großen Gitterspektrographen.

d) *Kompakter Aufbau* läßt sich durch Einbau guter ebener Spiegel nach der Anordnung von MANNKOPFF leicht erreichen, so daß die schmalen Spektrographen wenig Raum beanspruchen. Quarzprismen und Quarzlinsen zeichnen sich durch *große Haltbarkeit* aus. *Hilger, Bausch & Lomb und Zeiss* liefern *vollautomatische* Spektrographen für das sichtbare Gebiet und das Ultraviolett, mit *praktisch ebenem Bildfeld.*

Dank dieser Vorzüge finden Prismenspektrographen sehr häufig Verwendung bei spektrochemischen Arbeiten, besonders wenn mit mittlerer oder kleiner Dispersion gearbeitet wird.

B. Den unbestreitbaren Vorzügen dieser Instrumente stehen aber auch einige *Nachteile* gegenüber, die im folgenden erwähnt werden sollen.

a) *Für verschiedene Spektralbereiche sind verschiedene optische Materialien* nötig: Für Infrarot, Steinsalz, Sylvin und Quarz, für das sichtbare Gebiet Glas, für das Ultraviolett Quarz, Flußspat.

Der Arbeitsbereich der verschiedenen Prismensubstanzen ist aus der Abb. 1 zu ersehen.

Sylvin	210000—3800 Å	Quarz	35000—1850 Å
Steinsalz	170000—2000 Å	Flintglas	10000—3400 Å
Flußspat	9000—1250 Å		

Steinsalz wäre an sich das geeignetste Prismenmaterial, das das Gesamtgebiet von 170000—2000 Å zur Abbildung bringen könnte, doch ist seine Dispersion im langwelligen Bereich verhältnismäßig gering und insbesondere seine Haltbarkeit im Laboratorium beschränkt. Was letztere Eigenschaft betrifft, ist unübertroffen Quarz (Kristallquarz und Quarzglas).

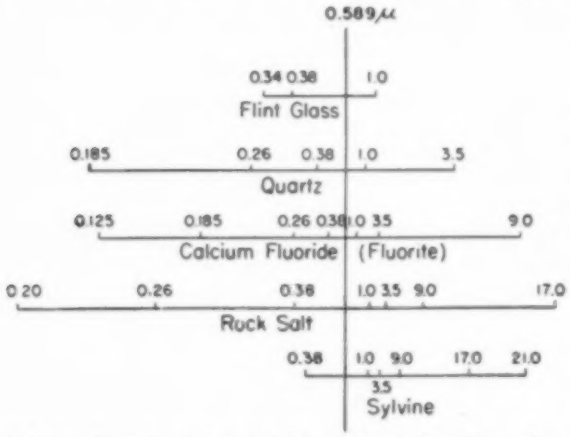


Abb. 1. Günstige Arbeitsbereiche und relative Dispersion verschiedener Prismensubstanzen. (Aus G. R. HARRISON, R. C. LORD and J. R. LOOFBOURROW: Practical Spectroscopy, New York 1948, S. 51.)

b) *Die Dispersion des Prismenspektrums in bezug auf λ ist nicht normal.* Sie ist für lange Wellen etwa 10—20mal kleiner als für die kurzen. Ebenso ist auch das Auflösevermögen bei langen Wellen viel kleiner als für kurze.

c) Die *Verluste durch Streulicht, Absorption und Reflexion* sind in der Regel bei Prismenapparaten ungleich größer als bei guten Gitterspektrographen, wodurch die oben erwähnte gute Lichtstärke der Prismeninstrumente unter Umständen stark vermindert werden kann.

d) *Die Umschaltbarkeit auf die verschiedenen Bereiche ist bei Mehrprismenapparaten ziemlich umständlich.* Es müssen zugleich geändert werden: Minimumstellung für Prismen und Kamera, Fokussierung und Neigung der Platte zur optischen Achse, eventuell auch die Plattenkrümmung. Bei den neuesten Apparaten sind ja diese Nachteile durch automatische Einstellung vermieden, doch ist die Herstellung der betreffenden Mechanismen kompliziert und kaum ohne Nachteil für die Güte der Abbildung und die Haltbarkeit der Konstruktion.

III. Vor- und Nachteile der Gitterspektrographen

A. Als *Vorteile* dieser Instrumente seien erwähnt:

a) Auch bei großen Instrumenten ist *der Bereich*, der mit einer Einstellung aufgenommen werden kann, im allgemeinen *viel größer als bei Prismeninstrumenten.* Ein Film von 40 cm Länge wird z. B. bei linearen Dispersionen von 5 Å/mm scharf ausgezeichnet, was einem Gebiet von 2000 Å entspricht.

b) *Die Dispersion ist nahezu homogen* besonders in der Nähe der Gitternormalen, was die Wellenlängenmessung bedeutend erleichtert, da man über weite Strecken ohne merklichen Fehler linear interpolieren kann.

c) Die *Auflösung beträgt bei größeren Apparaten in erster Ordnung leicht* 0,3—0,2 Å für den ganzen Spektralbereich.

d) *Die Justierung der einzelnen Bereiche* ist je nach der gewählten Gitteraufstellung verschieden, aber im allgemeinen *einfacher und genauer* als bei Prismeninstrumenten.

e) Die *Anschaffungskosten sind geringer* als für Prismeninstrumente gleicher Leistung. Originalgitter sind zwar kostspielig (300—1000 $) aber es sind auch gute Gitterkopien erhältlich zu wesentlich billigeren Preisen. Ein Gitter genügt zudem für den ganzen Bereich von 10000—2000 Å, während zur Erfassung des gleichen Gebietes mindestens zwei Prismeninstrumente nötig sind.

B. An *Nachteilen* der Gitterinstrumente wären zu erwähnen:

a) Im allgemeinen *geringere Lichtstärke*, was damit zusammenhängt, daß sich das einfallende Licht auf mehrere Ordnungen verteilt. Bei neueren Gittern ist allerdings dieser Nachteil kaum bemerkenswert, da es gelingt durch spezifische Formierung der Furchen etwa 80 % des einfallenden Lichtes z. B. im Spektrum der ersten Ordnung zu vereinen. Auf diese Weise erreicht man auch bei großen Gitterinstrumenten die Lichtstärke von Prismenapparaten gleicher Leistung. In manchen Gebieten, z. B. im UV kann sogar der Gitterspektrograph bei einer Öffnung von 1:20 bis 1:30 bedeutend lichtstärker sein als das entsprechende Prismeninstrument, wozu auch das geringere Streulicht beiträgt.

b) *Das Auftreten der „Geister"*, besonders der Rowland-Geister. Es handelt sich um eine allgemeine Krankheit der Gitterspektrographen, die auf periodische Fehler bei der Herstellung zurückgeht. Bei guten modernen Gittern ist allerdings das Übel nicht tragisch, da die Intensität dieser Geister weniger als 0,1 % der Intensität der erzeugenden starken Linie beträgt. Außerdem liegen die Geister symmetrisch zur erzeugenden Linie und ihre Wellenlänge läßt sich für jeden Spektralbereich einfach und genau berechnen. Auch die sog. Lyman-Geister sind schwach und deren Vorhandensein läßt sich durch visuelle Prüfung des Gitters mit einer Lichtquelle, die wenige aber intensive Linien aussendet (Hg) leicht feststellen. Immerhin können die Geister bei einer Spurensuche hinderlich und lästig sein, da sie mit Linien von Spurenelementen verwechselt werden können oder wirklich vorhandene Spurenlinien verdecken.

c) *Die Spektren der verschiedenen Ordnungen überdecken sich teilweise.* Um sie rein zu bekommen, ist die Verwendung passender Filter und entsprechend sensibilisierter Platten nötig, was bei der Aufnahme höherer Ordnungen oft nicht ganz leicht zu erreichen ist und außerdem die Lichtstärke vermindert.

d) *Astigmatismus der Abbildung.* Er tritt bei allen Konkavgittern auf und äußert sich wesentlich darin, daß die vom Gitter reflektierten Strahlen zwei verschiedene Brennpunkte haben; einen primären F_1 der Strahlen, die in der Ebene des Rowland-Kreises liegen, in welchen die Spektrallinien ihrer Breite und gegenseitigen Lage nach scharf abgebildet werden, während ihre Länge nicht der Höhe des erzeugenden Spaltes entspricht. Jeder Punkt des Spaltes wird in F_1 zu einer vertikalen Linie endlicher Länge auseinandergezogen. Die erzeugende Spalthöhe wird dagegen richtig und scharf abgebildet im sekundären Fokus F_2. Als Folgerungen dieses Verhaltens sind zu erwähnen: 1. Geringe Lichtstärke. 2. Die Schwärzung der Linien in ihrer Längsrichtung ist am intensivsten in der Mitte und nimmt gegen ihre Enden ab. 3. Die Anwendung der Stufenblende und des Stufensektors ist nicht ohne weiteres möglich. 4. Strukturaufnahmen der Lichtquelle, z. B. der Kathodenglimmschicht, können nicht ausgeführt werden. Der Nachteil läßt sich bis zu einem gewissen Grade beheben durch eine spezielle Anordnung von SIRKS oder überhaupt

VOL. 5 52/53

vermeiden durch Anwendung der Wadsworth-Aufstellung, worauf im IV. Teil eingegangen wird.

e) *Die Haltbarkeit der Gitter ist beschränkt* und jedenfalls geringer als die von Quarzprismen. Doch vertragen auch Prismen aus Schwerflint und noch mehr aus Steinsalz die Dämpfe der Laboratoriumsluft schlecht. Übrigens gibt es heute schon Gittermontierungen, die luftdicht geschlossen sind, was deren Haltbarkeit sehr zugute kommt.

Aus dem Gesagten ergibt sich das folgende Schlußurteil. Während vor etwa zwei Jahrzehnten Gitterspektrographen für spektrochemische Arbeiten entschieden weniger geeignet waren als Prismeninstrumente, ist nach dem heutigen Stand der Technik zu sagen: *Beide Typen sind bei geeigneter Auswahl für das betreffende Arbeitsgebiet in gleicher Weise geeignet. Für quantitative Untersuchungen verdient sogar das Gitter ob seiner universellen Verwendbarkeit in allen Spektralbereichen und seines verhältnismäßig billigen Preises den Vorzug. Für qualitative Spurensuche wird man aber mit einem entsprechenden Prismeninstrument sicherer arbeiten.*

IV. Der Gitterspektrograph im Astrophysikalischen Laboratorium

Zur Illustration der mehr allgemein gehaltenen Überlegungen möge hier noch die kurze Beschreibung eines großen Gitterspektrographen folgen, der sich in unserem Laboratorium für spektrochemische Untersuchungen gut bewährt hat. Es handelt sich um den 21-ft-Konkavgitter-Spektrograph der *Jarrell-Ash Company*, Boston, in Wadsworth Mounting.

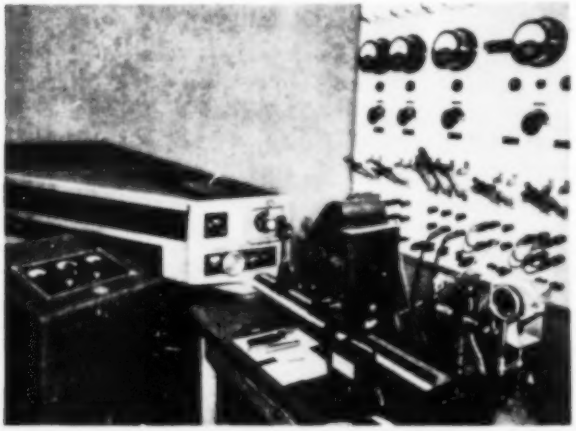


Abb. 2. 21′-Gitterspektrograph der *Jarrell-Ash Co.* Boston, Mass., im Astrophysikalischen Laboratorium der Vatikanischen Sternwarte.

Wie das Bild zeigt, ist das große Instrument völlig geschlossen in ein Gehäuse aus Stahlblech, so daß man bei voller Raumbeleuchtung arbeiten kann; außerdem ist das Gitter so gegen den zerstörenden Einfluß aggressiver Dämpfe geschützt. Das Gitter stammt aus dem berühmten *Wood-Laboratorium der Johns Hopkins University* in Philadelphia. Auf einer konkaven Basis aus Pyrex ($f = 21'$) ist eine Al-Schicht aufgedampft, in welche die Furchen eingeschnitten sind. Die geritzte Fläche beträgt $2\frac{1}{4}'' \times 5\frac{1}{4}''$ und enthält 15000 Linien pro Zoll, Dispersion 5 Å/mm. In Rowland Mounting würde das Gitter eine mittlere Dispersion von 2,5 Å/mm haben.

Um den für spektrochemische Arbeiten besonders ungünstigen Astigmatismus zu vermeiden, ist das Gitter in der von Wadsworth angegebenen Aufstellung montiert. Diese Anordnung wird durch die Schaltskizze veranschaulicht (Abb. 3). Das Lichtbündel fällt durch den Spalt nicht direkt auf das Gitter, sondern auf einen sphärischen Spiegel mit Al-Belag, wodurch es parallel gemacht wird. Es wird vom

Spiegel auf das Gitter reflektiert und von dort auf die photographische Platte. Da die Behebung des Astigmatismus exakt nur in der Nähe der Gitternormale erfolgt, ist das Gitter auf einer starren Metallschiene derart befestigt, daß es normal auf der Schiene steht und die Schiene exakt in der Richtung der Gitternormalen liegt. Das eine Ende der Schiene ist um eine Achse drehbar, die parallel zu den Furchen durch die Gitterfläche geht, das andere Ende trägt die photographische Kamera. Da Spalt und Spiegel festliegen, kann durch Drehen der Schiene der Einfallswinkel (i) des parallelen Lichtbündels am Gitter geändert werden, so daß jeder gewünschte Spektralbereich auf der Platte zur Abbildung gelangen kann. Der Zusammenhang zwischen Einfalls- und Reflexionswinkel (r) mit der Wellenlänge ist durch eine einfache Gleichung gegeben. Es ist auch zu erkennen, daß der geometrische Ort der Spektren nicht mit dem Rowland-Kreis zusammenfällt, sondern auf einer Parabel liegt. Mit wachsendem λ wächst der Fokus um einen beträchtlichen Betrag. Die genaue Fokussierung kann entweder automatisch erfolgen mittels einer Führungsschiene, deren Lage und Krümmung durch Versuche genau zu ermitteln ist, oder durch Einstellung an Hand von Skalen, die am Instrument angebracht werden. Wir haben die letztere Möglichkeit gewählt und zwei Skalen angebracht. Die eine folgt dem Rowland-Kreis und ist 1500 mm lang, die zweite läßt die Länge des Kameraauszuges ablesen (auf halbe Millimeter) und dient also der genauen Fokussierung. Der Gesamtbereich am Rowland-Kreis wurde in 9 gleiche Teilbereiche geteilt (zu je 750 Å) und für jeden dieser Bereiche die exakte Fokussierung ermittelt. Das Bildfeld ist gekrümmt, weshalb man extradünne Platten anwenden muß. Die Krümmung ändert sich etwas mit der Wellenlänge, doch läßt sich ein Mittelwert finden, der für alle Einstellungen praktisch ausreicht. Die Lichtstärke des Instrumentes ist 1:22. Die zu gewöhnliche Analysen mit Bogen oder Funken nötigen Belichtungszeiten liegen zwischen 30 sec und einigen Minuten (1—3 min). Infolge des hohen Auflösungsvermögens ($\Delta\lambda =$ 0,2 Å), eignet sich das Instrument auch für die Analyse sehr linienreicher Spektren.

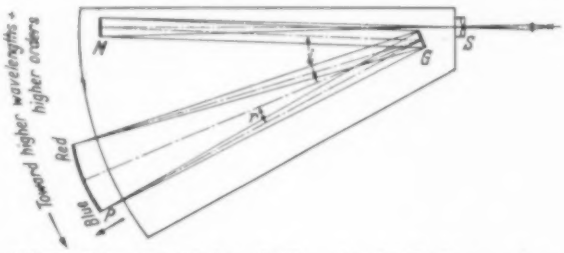


Abb. 3. Skizze der Wadworth-Mounting des Spektrographen.

Summary

The first part of the report deals with the qualities needed in a spectrograph which is to be used for chemical spectrum analysis. The author discusses the *optical* qualities: spectral range, linear dispersion, resolving power, speed, flatness of field, astigmatism, etc. It appears that the requirements of the spectrochemist are often not the same as those of the spectrophysicist. Then the author discusses the *mechanical* qualities: sturdy construction, easy and quick adjustment of the different spectral ranges, durability of the optical components, etc.

The second and third parts examine to what extent the grating and prism spectrographs fulfil these requirements. After a careful discussion of the advantages and disadvantages, the author considers whether either of the two types is really superior for spectrochemical work, and recommends gratings for quantitative work, but prisms where the greatest certainty is needed in qualitative analysis.

In the last part a short description is given of a large grating spectrograph which seems very suitable for ordinary spectrochemical work.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 36 to 40. Pergamon Press Ltd., London

Die Spektralanalyse von Nickel-Kobalt-Legierungen im Bereich von 0—100%

W. Seith und A. Kottmann

In der Praxis der Spektralanalyse hat man sich daran gewöhnt, ihr die Gebiete geringer Konzentrationen vorzubehalten. Dies ist darin begründet, daß der analytische Chemiker über den ganzen mittleren Konzentrationsbereich einen bestimmten absoluten mittleren Fehler von Bruchteilen von Prozenten verlangt, während die Spektralanalyse stets etwa den gleichen relativen mittleren Fehler einschließt. Bis vor wenigen Jahren mußte man letzteren mit etwa ±5% des Analysenwertes ansetzen. Das heißt, eine spektrochemisch bestimmte Konzentration in der Gegend von 5% konnte auch 5,25% oder 4,75% sein, eine Unsicherheit, welche eben noch erträglich schien, während bei Konzentrationen von 50% natürlich die Genauigkeitsgrenzen 52,5% oder 47,5% im allgemeinen nicht mehr genügen konnten.

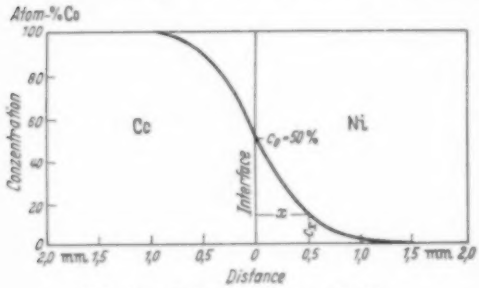


Abb. 1. c-x-Kurve (schematisch).

Mit einer Steigerung der relativen Genauigkeit kann das Gebiet mittlerer Konzentrationen in welchem die Spektralanalyse nicht mehr sinnvoll erscheint, ständig weiter eingeengt werden. Bei den modernsten Einrichtungen ist die Genauigkeit so groß geworden, daß sie den normalen Ansprüchen in allen Konzentrationsgebieten genügt. Diese modernen Einrichtungen sind jedoch in Europa noch nicht in vielen Laboratorien anzutreffen.

Es soll deshalb hier gezeigt werden, daß die Frage, ob man spektrochemische Analysenmethoden anwenden kann, von der zu lösenden physikalisch-chemischen Aufgabe abhängt, und daß es sehr wohl solche Aufgaben gibt, die diese Verfahren in allen Konzentrationsgebieten zulassen. Dies soll hier am Beispiel der Bestimmung der gegenseitigen Diffusion von Nickel und Kobalt gezeigt werden. Die Aufgabe ist dabei folgende: Ein Nickelstück und ein Kobaltstück werden mit einer ebenen Begrenzungsfläche aneinandergelegt, so daß bei erhöhter Temperatur eine gegenseitige Diffusion stattfindet. Dabei dringt Kobalt in das Nickelstück und Nickel in das Kobaltstück ein. Die ganze Probe wird dann scheibenweise zerspant, die Dicke der abgenommenen Schichten sorgfältig ausgemessen und die Späne analysiert. Aus den Analysendaten und Längenmessungen erhält man die Konzentration-Weg-Kurve der Diffusion. Ihre Form ist in Abb. 1 schematisiert wiedergegeben.

Im einfachsten Falle kann man hieraus für jede Entfernung von der ursprünglichen Grenzfläche und der dazugehörigen Konzentration einen Wert der Diffusionskonstanten berechnen. Man benutzt dazu die Gleichung:

$$c_x = c_0\left[1 - \Psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)\right],$$

wo c_x die Konzentration in der Entfernung x von der Grenze,

c_0 die Konzentration in der ursprünglichen Grenze = 50%,
D die Diffusionskonstante,
t die Zeit
und Ψ die GAUSSsche Fehlerfunktion sind. Die geringe Konzentrationsabhängigkeit von D ist bei diesem Auswerteverfahren vernachlässigt.

In der Nähe der Grenzfläche der beiden Metalle liegt die Konzentration in der Nähe von 50%. Dort ist also die absolute Genauigkeit der Spektralanalyse am geringsten. Andererseits ist jedoch auch dort die Messung der Entfernung von der Grenze relativ am wenigsten genau zu messen. Mit steigender Entfernung von der Grenze wird ihre Messung relativ genauer, und auch die Konzentrationen rücken in Gebiete, die für die Spektralanalyse günstiger liegen. Dadurch stimmen sich die Forderungen der physikalisch-chemischen Aufgabe und die Leistungen der Spektralanalyse gegenseitig ab.

Läßt man, wie beschrieben, Nickel und Kobalt 8 Tage bei 1400° C diffundieren, so erstreckt sich die Diffusionszone über eine Entfernung von 2,7 mm. Zur analytischen Auswertung werden jeweils 0,05 mm dicke Schichten auf der Drehbank unter dem Meßmikroskop abgenommen. In der Nähe der Grenzfläche wird die Dicke dieser Schichten sogar auf 0,02 mm reduziert. Man erhält dabei je etwa 10—40 mg Späne der Legierung, die zu analysieren sind. Bei einer Menge von 20 mg Legierungsspänen müssen dann z.B. bei 1% des Zusatzelementes, 0,2 mg desselben quantitativ nachgewiesen werden. Dies ist mit Hilfe der Spektralanalyse der Lösungen mit einem Quarzspektrographen (Fuess 110 C) und einer *Feussner*-Anregung über den ganzen Konzentrationsbereich mit beachtlicher Genauigkeit möglich. Die Späne werden dazu in halbkonzentrierter Salpetersäure so gelöst, daß 1 cm³ 120 mg Legierung enthalten. Als Teste dienen Lösungen, die aus reinen Metallen eingewogen und nach maßanalytischen Methoden gemischt werden. Als Elektroden verwenden wir spektralreine Kohlen (Ruhstrat) deren Ende plan geschliffen wird. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß das Planschleifen mit feinem Schmirgelpapier die Reproduzierbarkeit der Analysen erheblich erhöhte Auf die obere und untere Elektrode bringt man je 2 Tropfen der Lösung mit einer Platinöse auf. Nach dem Eintrocknen, das durch die Erwärmung durch das Vorfunken (30 sec) beschleunigt

Tabelle 1. Anregungsbedingungen für die Lösungsanalyse
(Conditions of exitation for the analysis of solutions)

Funkenerzeuger nach Feussner [Spark generator (Feussner)]	
Kapazität (Capacity)	3000 pF
Selbstinduktion (Self-induction)	0,8 mHy
Sekundärspannung des Transformators (Secondary voltage of the transformer	10,6 kV
Betriebsstromstärke (Current strength)	0,75 A
Blende (Diaphragm)	45
Spaltbreite (Width of slit)	0,05 mm
Elektroden, plan geschliffen (Electrodes, plane surface)	5 mm ø
Elektrodenabstand (Gap distance)	2 mm
Vorfunkzeit (Prespark period)	30 sec
Belichtungszeit (Time of exposure)	30 sec

wird, erfolgt direkt die Belichtung (30 sec). Die Genauigkeit der Analysen leidet nicht, wenn die aufgebrachte Lösungsmenge innerhalb gewisser Grenzen (1:4) schwankt. Es ist jedoch zur Erzielung gleicher absoluter Intensitäten der Analysenlinien angebracht, stets gleiche Mengen zu verwenden.

Da die Spektren von Nickel und Kobalt linienreich sind, lassen sich leicht brauchbare Analysenlinien für alle Konzentrationsbereiche finden. Die Auswertung erfolgte nach den üblichen Methoden. Die Anregungsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zur Bestimmung des mittleren Fehlers wurden innerhalb verschiedener Reihen einzelne Legierungen 10mal nacheinander unter gleichen Bedingungen analysiert und daraus der mittlere Fehler für die betreffende Konzentration bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Spektrallinien verzeichnet, die sich in den angegebenen Konzentrationsbereichen am besten bewährt haben. Ferner sind dort die mittleren Fehler angegeben, welche bei der 10maligen Analyse von Legierungen der beigefügten Konzentrationen ermittelt wurden (Tabelle 2).

Tabelle 2

Konzentrationsbereich (Range of concentr.) % Ni oder % Co	*Analysenlinien (Analysis lines)*		*Mittlerer Fehler bei % Ni, % Co (Mean deviation at % Ni, % Co)*
	Ni	Co	
0,3— 8% Ni	3054,32	3048,89	±2,9% 1% Ni ±1,3% 5% Ni
3 —30% Ni	3037,94	3048,89	±2,4% 5% Ni ±1,7% 20% Ni
5 —60% Ni	2981,65	2987,17	±1,5% 20% Ni ±1,9% 40% Ni
70 —20% Co	2984,13	2987,17	±1,7% 40% Co
50 — 5% Co	3080,76	3072,34	±1,5% 40% Co ±1,9% 20% Co ±2,8% 10% Co
50 — 5% Co	3097,12	3072,34	±1,6% 40% Co ±1,9% 20% Co ±2,3% 10% Co
10 — 0,1% Co	2545,95	2580,35	±1,9% 5% Co

Aus dieser Übersicht ist zu ersehen, daß man bei geeigneter Wahl der Analysenlinien (Abb. 2) über den ganzen Konzentrationsbereich von 0—100% einen mittleren Fehler von etwa ±2% des Analysenergebnisses erreichen kann. Diese Genauigkeit der Analyse reicht für die beschriebenen Diffusionsmessungen aus, denn beim Abdrehen auf der Drehbank ist mit einem absoluten mittleren Fehler von etwa ±0,01—0,005 mm bei der Bestimmung der Lage der analysierten Schicht zu rechnen.

Da der Zusammenhang zwischen der Diffusionskonstanten und den gemessenen Werten der Konzentration und des Diffusionsweges nach Gl. (1) nicht ohne weiteres zu übersehen ist, haben wir in Tabelle 3 die Auswirkungen der Fehler der

Konzentrationsbestimmungen und Längenmessungen auf die errechneten Diffusionskonstanten zusammengestellt.

In Tabelle 3 sind eingetragen die Prozentgehalte an Ni und die Abstände von der Trennfläche, also die Stellen, an denen man sich auf der Kurve (Abb. 1) befindet, ferner die Fehler des Endergebnisses, welche durch einen Analysenfehler von 2% und durch die Fehler in der Längenmessung von 0,01 bzw. 0,005 mm entstehen. Man sieht, daß der mittlere Fehler der spektralanalytischen Auswertung Änderungen in der Diffusionskonstante verursacht, die von der gleichen Größe sind wie die, welche die Ungenauigkeiten der Längenmessung bewirken. Wie vorauszusehen, sind diese in der Nähe der Grenze am größten. Dort sind deshalb die Diffusionskonstanten ebenfalls mit größten Ungenauigkeiten behaftet. Mit wachsendem Abstand von der Grenzfläche nimmt die Genauigkeit nach beiden Richtungen hin zu. Eine Erhöhung der spektralanalytischen Genauigkeit wäre nur bei gleichzeitiger Verbesserung der Meßgenauigkeit des Abstandes sinnvoll.

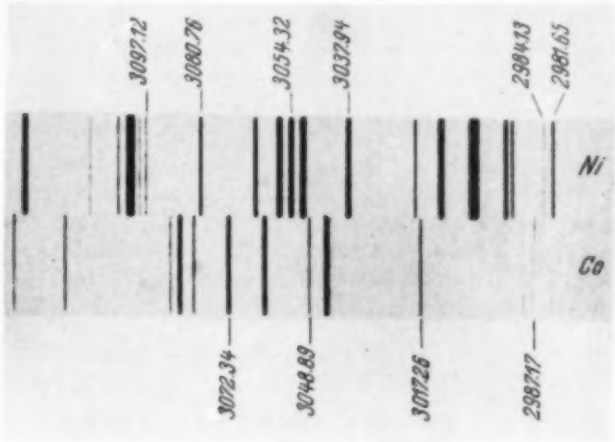


Abb. 2. Analysenlinien Ni—Co.

Tabelle 3

c % Ni	x in mm	$D(cm^2 \times d^{-1})$	*Fehler in der Diffusionskonstanten (Error of rate of diffusion)*		
			Analysenfehler (Error of anal.)	*Meßfehler (Error of measurement of distance)*	
			± 2%	*0,01 mm*	*0,005 mm*
95	—0,865	$1{,}72 \times 10^{-4}$	1,1%	2,4%	1,3%
80	—0,410	$1{,}48 \times 10^{-4}$	3,3%	4,7%	2,1%
60	—0,120	$1{,}40 \times 10^{-4}$	15,0%	17,1%	8,0%
40	+0,100	$0{,}96 \times 10^{-4}$	19,0%	20,8%	11,5%
20	+0,330	$0{,}95 \times 10^{-4}$	4,2%	12,6%	4,2%
5	+0,620	$0{,}88 \times 10^{-4}$	1,25%	3,4%	1,7%

Die spektrochemische Analyse ist zur Lösung der beschriebenen physikalisch-chemischen Aufgabe, nämlich die Diffusionskonstante von Nickel und Kobalt im Bereich von 0—100 % zu bestimmen, durchaus geeignet. Dieses sollte in diesem Vortrag gezeigt werden.

Diskussion

F. Rohner: Die folgende Bemerkung bezieht sich nicht auf die spektralanalytische Seite der Messungen von Prof. Seith, sondern auf die Abstandsbestimmung der spektralanalytisch untersuchten Probenfläche von der ursprünglichen Trennfläche des Diffusionssystems. Dabei besteht ja die Schwierigkeit nicht in der Erzielung genügender Meßgenauigkeit bei der Messung der abgetragenen Materialstärken, sondern in der genügend genauen Bestimmung resp. Markierung der Lage der ursprünglichen Trennfläche. Bei Diffusionsmessungen in Al haben wir zur Markierung der einen Seite des Diffusionssystems das in Al praktisch nicht diffundierende Mn zulegiert, und zwar ca. 0,05 %. Dadurch war bei der Spektralanalyse nachher die ursprüngliche Lage der Trennfläche genau wieder aufzufinden.

Antwort auf die Diskussionsbemerkung von Herrn Dr. Rohner: Bei diesem besonders einfachen Beispiel kann man die Lage der Grenzfläche aus der Kurve Abb. 1 entnehmen. Sonst werden die Grenzen durch inerte Markierungen sichtbar gemacht.

A. Gatterer: Ein Grund, warum spektralanalytische Untersuchungen von höheren Gehalten schwierig sind und seltener ausgeführt werden, ist die stärkere gegenseitige Beeinflussung der Zusatzsubstanzen in größeren Prozentgehalten.

Das System wird unübersichtlich kompliziert, besonders wenn eine größere Zahl von solchen Zusatzsubstanzen zusammenwirken.

Kaiser: Bei der Bestimmung hoher Gehalte können Störungen durch physikalische Einflüsse ausgeschaltet werden, wenn man die Proben als Lösung oder als Pulver verdünnt. Die einleitende Bemerkung von Prof. Seith gilt allgemein; immer sollte die geforderte Genauigkeit durch die technische Aufgabe bestimmt werden.

Summary

Spectrographic analysis, usually restricted to low concentrations of one element in another, may be extended to the whole range of the Ni—Co system when the purpose of the analysis is the determination of the diffusion coefficient of the solid metals. This is appropriate because the error of the spectrographic estimation is of the same order as the sampling error which arises from the disappearance of the original interface between the two metals. A solution method was used, and samples of about 20 mg from successive layers of the metal were analysed.

VOL
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 41. Pergamon Press Ltd., London

Technisch belangreiche Extinktionsregelmäßigkeiten von Farbstoffen

A. Luszczak

Wien

Es wird über gemeinsam mit H. Zukriegel (Wien) durchgeführte absorptionsspektrographische Versuche mit wäßrigen Farbstofflösungen berichtet. Hierbei konnte beobachtet werden, daß — unabhängig von der chemischen Konstitution — im Gebiete von 3200 Å abwärts sich eine charakteristische Absorptionsbande befindet, deren Lage mit der üblichen technischen Lichtechtheitszahl (Achter-Blaumaßstab) in Korrelation steht. Diese läßt sich durch die Gleichung

$$(14 - L) \cdot (4000 - \lambda) = 10800 \quad \text{bzw.} \quad L = 14 - \frac{10800}{4000 - \lambda}$$

beschreiben, wobei L die technische Lichtechtheitszahl (1—8) und λ die charakteristische Wellenlänge in Å bedeutet. Weitere Versuche unter Anwendung selektiver Lichtfilter zeigten, daß das direkte Bestrahlen mit UV-Licht dieses Wellenlängengebietes, das an sich Bleichung hervorruft, für den Ausbleicheffekt nicht notwendig ist. Das Gebiet von etwa 3300—4000 Å wirkt überhaupt nicht ausbleichend, während sichtbares Licht Bleichung auslöst. Im sichtbaren Teil des Spektrums gibt es eine oberste Wirksamkeitsgrenze, deren Lage für lichtunechte Farbstoffe bei größeren (rot) und bei hervorragend lichtechten Farbstoffen bei kleineren Wellenlängen (blau) liegt. Die Wirksamkeitsgrenze beträgt etwas das Doppelte in Å als der Lage der charakteristischen Absorptionsbande im UV entspricht. Da eine Quantenaddition physikalisch unwahrscheinlich ist, dürfte es sich um die photochemische Bildung einer labilen Zwischensubstanz handeln, in der die Lichtenergie kleinerer Energiestufe (sichtbares Licht) chemisch aufgespeichert wird und diese labile Substanz unter UV-Lumineszenz wieder zerfällt, wobei die nun emittierten energiereicheren Quanten zur Zerstörung des Farbstoffmoleküls ausreichen.

Die Belichtungsversuche wurden mit dem von F. Gasser, H. Zukriegel und der *Vereinigten Färbereien AG.* in Wien entwickelten Heliotest-Gerät durchgeführt.

Das Gesamtergebnis über die Versuche wird demnächst in der Zeitschrift Melliand-Textilberichte (Heidelberg) veröffentlicht werden. Der erste Teil ist bereits erschienen; man vergleiche Melliand-Textilberichte 1951 **32** 868.

Diskussion

H. Kaiser: 1. Welche Farbstoffgruppen sind untersucht worden?

2. Besteht auch eine Beziehung der Lichtechtheit zur Absorptionstiefe, nicht nur für Wellenlänge der Bande?

A. Luszczak: 1. Es wurden Azofarbstoffe und Triphenylmethanfarbstoffe untersucht.

2. Die Extinktionstiefe steht in keinem Falle mit der Lichtechtheitszahl in einem gesetzmäßigen Zusammenhang. In einer Arbeit von Sueo Sakurai (Rept. Japan. Assoc. Advancement Sci. 1942 **16** 547) fand ich die Behauptung, daß Farbstoffe, deren Extinktionskurven tief abfallen, im Lichte leicht ausbleichen. Die von Sakurai aufgestellte Regel konnten wir aber nicht bestätigt finden.

Summary

Certain dyes have been shown to be bleached by radiation in the visible spectrum of wavelength about double that of the main absorption band of the dye itself; and no correlation has been found between extinction coefficients and fastness in the dyes tested.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 42 to 51. Pergamon Press Ltd., London

Le „esaltazioni" nell'analisi spettrochimica qualitativa

V. Gazzi

Laboratorio Chimico Provinciale, Bologna

Questa comunicazione, più che esporre risultati sperimentali, intende aprire la discussione e stimolare la ricerca sopra un grave problema spettroanalitico, che nella letteratura viene appena adombrato ed al quale non viene dedicata una attenzione proporzionata alla sua importanza.

Nel volume „Practical Spectroscopy" di Harrison, Lord e Loofbourow (edito da Prentice-Hall, New York 1949) a pag. 439 si legge:

„Soltanto perchè un dato elemento non si trova nello spettro dell'elettrodo (di grafite) vuoto, non è giustificato dedurne che (l'elemento) non sia presente nel materiale di cui l'elettrodo è costituito; in quanto la sensibilità di riconoscimento viene verosimilmente aumentata per l'introduzione di ioni metallici nell'arco quando si aggiunge la sostanza da esaminare. Così certi elettrodi di grafite altamente purificati non dimostrano di contenere vanadio quando se ne prende direttamente lo spettro d'arco; ma quando vi si aggiunge una piccola quantità di un sale puro di un metallo, che si sa con certezza non contenere vanadio, le righe del vanadio possono apparire."

Nel volume „Practical Applications of Spectrum Analysis" di H. Dingle (edito da Chapman e Hall, Londra 1950) a pagg. 79 e 80 si legge:

„Uno spettrogramma dei soli elettrodi non mostra necessariamente tutti gli elementi che gli elettrodi contengono . . . Quando anche soltanto una traccia di qualche altro materiale è posta su di essi, la forza delle righe delle impurezze diventa spesso così cospicua che l'osservatore non abituato al fenomeno segna con confidenza, come elementi presenti nel suo campione, elementi in realtà presenti negli elettrodi, che il campione ha servito a rivelare."

„Ciò è illustrato nella Tav. XIX che mostra in basso lo spettro dei soli elettrodi di grafite, sopra lo spettro degli stessi elettrodi con l'aggiunta di una traccia di un sale di sodio, e sopra ancora lo spettro di elettrodi di rame con una corrispondente traccia dello stesso sale. Il punto interessante è la comparsa delle righe del vanadio e del titanio nello spettro di mezzo." (La tavola non viene qui riprodotta.)

„Se non fosse stato preso il terzo spettro, si potrebbe concludere senza esitazione che vanadio e titanio sono contenuti nel sale di sodio; la loro assenza nel terzo spettro sarebbe però in tal caso imbarazzante. La vera spiegazione è che questi elementi sono presenti come impurezze negli elettrodi di grafite e non in quelli di rame, e che il sale è necessario per portar fuori le loro righe."

„Il meccanismo del fenomeno non è stato ancora spiegato in modo soddisfaciente."

„L'effetto è conosciuto da tempo nei laboratori di spettroscopia, ma sembra sia stato pubblicato per primo da Webb (Nature 1937 **139** 248, Sci. Proc. Roy. Dub. Soc. 1937 **21** 487."

Webb in sostanza dice che il cloruro di sodio esalta le righe delle impurezze degli elettrodi supporto di carbone e di grafite; che questo fenomeno si ha in genere con tutti i miscugli che approssimativamente assomigliano alle ceneri dei tessuti; e che gli elementi che più facilmente vengono „esaltati" sono titanio, vanadio, calcio, ferro e rame.

Harrison *e coll.* dicono che il fenomeno avviene per *„l'aggiunta di una piccola quantità di un sale di un metallo"*, lasciando pensare che ciò avvenga con qualsiasi sale.

DINGLE dice che, per evitare l'attribuzione alla sostanza in esame di elementi appartenenti come impurezze agli elettrodi, si dovrebbe preliminarmente esaminare „un campione di ogni tipo di elettrodi in uso generale per mezzo dell'ottenimento del suo spettro da solo e poi con un pizzico di sale. Righe addizionali, non comuni a tutti gli elettrodi, debbono allora essere attribuite ad impurezze degli elettrodi."

WEBB, HARRISON e collaboratori, e DINGLE vengono in sostanza a dire press'a poco: State attenti; nella presa dello spettro di una sostanza su elettrodi di grafite (o di carbone) possono comparire, insieme con le righe degli elementi contenuti nella sostanza in esame, anche righe di elementi contenuti come impurezze negli elettrodi supporto, righe che non compaiono quando si prende lo spettro dei soli elettrodi supporto. E concludono press'a poco così: Le impurezze degli elettrodi di grafite sono press'a poco queste e queste; della comparsa di tali elementi nello spettro non bisogna quindi tener conto. Ed anche: Questa esaltazione si ha per certi elementi e non per altri; vediamo sperimentalmente quali elementi subiscono la esaltazione, e preoccupiamoci poi soltanto di essi quando dobbiamo interpretare gli spettrogrammi a scopo analitico.

Il fenomeno è veramente grave e preoccupante agli effetti analitici, molto di più di quanto HARRISON *e coll.* e DINGLE, in trattati di carattere specifico, lasciano intendere. Se il fenomeno dovesse essere di carattere generale, ne sarebbe compromessa l'analisi spettrochimica qualitativa su elettrodi supporto. Il fatto rappresenterebbe inoltre una causa di errore nell'analisi spettrochimica quantitativa, poi che gli elettrodi supporto sono largamente usati anche a scopo quantitativo.

Si considerino infatti le seguenti osservazioni, tenendo presente che, se si hanno elementi che *subiscono* esaltazioni, si hanno necessariamente sostanze che *causano* esaltazioni:

a) non conoscendo il meccanismo del fenomeno, non possiamo prevedere quali elementi sieno *esaltabili* e quali elementi o sostanze sieno *esaltanti*;

b) una indagine puramente sperimentale, oltre che presentarsi molto complessa, può sempre lasciare il dubbio che, oltre gli elementi riconosciuti come *esaltabili* e gli elementi e sostanze riconosciuti come *esaltanti*, altre sostanze, o miscugli o sistemi possano presentare il fenomeno.

Ne viene quindi che, nello spettro della sostanza preso sia su elettrodi di grafite che di carbone o metallici, noi non potremo più pronunciarci con tranquillità nei riguardi della presenza di tracce di elementi; e che, come conseguenza estrema, non potremo più escludere con assoluta certezza che uno qualsiasi degli elementi riconosciuti appartenga agli elettrodi e non alla sostanza!

Questa è la conseguenza veramente grave dell'esistenza, vera o presunta, generale o limitata, delle „esaltazioni"; conseguenza che vale bene il lavoro e lo sforzo occorrenti per uno studio approfondito ed esteso della questione.

Per la verità non è stato il WEBB a dar notizia, per primo, del fenomeno delle „esaltazioni". Ben diciassette anni addietro il Prof. MARIANO PIERUCCI, ordinario di Fisica sperimentale nell'*Università di Modena*, ne aveva già comunicato la scoperta (Nuovo Cimento VI, 45—46, 1920) per quanto completamente al di fuori del campo spettroanalitico.

Il PIERUCCI aveva osservato che, accendendo un arco fra un carbone forato per tutta la sua lunghezza, impuro per calcio, ed un secondo carbone pieno, otteneva

leggere righe del calcio; soffiando entro il foro del carbone una nube di un sale di ferro, in modo da far pervenire il sale di ferro nell'arco acceso, non aveva le righe del ferro, mentre otteneva fortemente più intense le righe del calcio.

Ripetendo l'esperienza con carboni puri, otteneva le righe del ferro e non del calcio.

Il Pierucci, essendosi nel frattempo conosciuti i risultati e la relativa interpretazione delle esperienze di Franck ed Hertz sull'emissione in tubo di Geissler da parte di miscugli di gas e vapori, spiegò successivamente (Nuovo Cimento VI, 412—417, 1929) il fenomeno della „esaltazione" del calcio per opera del ferro, e ciò appunto in base alla regola di Franck ed Hertz.

Tale regola dice che, in una mescolanza di gas rarefatti, irradia più fortemente l'elemento a potenziale di ionizzazione minore.

Il fenomeno della „esaltazione" é collegato, nell'esperienza del Pierucci, con il fenomeno dell'„inibizione". In detta esperienza infatti, mentre si ha forte aumento dell'intensità delle righe del calcio, si ha forte diminuzione dell'intensità delle righe del ferro, che addirittura scompaiono; mentre in assenza del calcio il ferro compare. Il calcio produce quindi „inibizione" delle righe del ferro.

I termini „inibizione" ed „esaltazione" sono del Pierucci.

L'influenza reciproca degli elementi é nota da tempo. Oltre i risultati di Franck ed Hertz e del Pierucci, esiste una mia vecchia nota (Gazzi — Ann. Chim. Appl. **23**, 71, 1933) con intendimenti puramente spettroanalitici, nella quale si fa cenno di diminuzioni di sensibilità di riconoscimento riscontrate in miscugli di sali di metalli diversi, in confronto con gli stessi sali presi singolarmente; e si descrivono indebolimenti di determinate righe di elementi, presenti negli elettrodi di carbone come impurezze, per l'aggiunta di un sale di potassio.

Il Löwe nel suo volumetto „Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente" (edito da Theodor Steinkopff, Dresda 1928), a pagina 13 indica come superiore la sensibilità di riconoscimento su elettrodi di carbone che non su elettrodi metallici. Il che può considerarsi come un caso particolare di influenza reciproca fra elementi, e precisamente fra quelli contenuti nella sostanza in esame e quelli costituenti l'elettrodo supporto.

Vari lavori sopra le reciproche influenze fra elementi sono ricordati dal Brode nel suo volume „Chemical Spectroscopy" (edito da *John Wiley and Sons*, New York 1947) a pag. 127—131. I lavori e le relative conclusioni sono però considerati esclusivamente sotto il punto di vista spettroanalitico quantitativo. Non vi si fa il minimo cenno ai pericoli delle esaltazioni, come precedentemente esposti; così come non ne fanno il minimo cenno Harrison *e coll.* nel loro volume.

Oltre il Pierucci, molti autori, fra cui il Piccardi (Ann. Chim. Appl. 1934 **24** 35) spiegano le „inibizioni" in base alla scala dei potenziali di ionizzazione degli elementi; nel senso cioè che la presenza di un elemento a potenziale minore attenua l'intensità dello spettro di elementi a potenziale più alto.

Questo però non può essere la spiegazione giusta o per lo meno la spiegazione unica, in quanto il cesio, ad es., che é l'elemento a più basso potenziale di ionizzazione, non dovrebbe subire attenuazioni; il che è stato da me dimostrato non corrispondente al vero (Gazzi — Ann. Chim. Appl. 1934 **24** 595 e 1939 **29** 500). D'altra parte lo stesso Brode, nel suo libro comparso molto più tardi, dice che alla scala dei potenziali

di ionizzazione occorrerebbe fare numerose eccezioni, e che quindi il problema merita di essere ulteriormente studiato. Così come il DINGLE non spiega le „esaltazioni" per mezzo della scala suddetta, ma dice che „il meccanismo del fenomeno non è stato ancora spiegato in modo soddisfaciente".

Comunque, la spiegazione delle „inibizioni" per mezzo della scala dei potenziali di ionizzazione non urterebbe, almeno a prima vista, contro difficoltà concettuali, in quanto il fatto corrisponderebbe al caso dei due rubinetti posti uno sopra l'altro lungo la medesima conduttura verticale: l'apertura del rubinetto inferiore porterebbe a far diminuire o ad estinguere il getto di acqua del rubinetto superiore.

La spiegazione delle „esaltazioni" incontrerebbe invece difficoltà, in quanto obbligherebbe ad ammettere che l'elemento a potenziale di ionizzazione superiore, quando l'energia somministrata al sistema è stata sufficiente ad eccitarlo ed ancora agisce, anzi che emettere per proprio conto si scarichi sull'elemento a potenziale inferiore.

A gli effetti spettroanalitici occorre assolutamente definire la reale portata del fenomeno delle „esaltazioni" onde meglio precisarne e delimitarne i pericoli. Certamente alla definizione suddetta gioverebbe in primo luogo la conoscenza del meccanismo del fenomeno, unitamente al meccanismo delle „inibizioni" che si debbono considerare, vorrei quasi dire, coniugate alle „esaltazioni".

Senza volermi pronunciare sopra l'essenza dei fenomeni suddetti, in quanto la questione costituisce un problema di spettroscopia fisica di particolare delicatezza e difficoltà, ritengo tuttavia in primo luogo che, se per spiegare i fatti si deve accettare una regola del tipo di quella di FRANCK ed HERTZ, non si debba considerare una scala di „potenziali di ionizzazione", ma bensì una scala di „potenziali di eccitazione delle singole righe".

Si avrebbe quindi non una serie di elementi chimici, ordinati secondo l'azione attenuatrice di un elemento sopra il precedente, ma bensì una serie di righe spettrali, ordinate secondo i rispettivi potenziali di eccitazione; nella quale serie gli elementi chimici verrebbero a compenetrarsi gli uni con gli altri.

In detta serie le righe dello spettro II e superiori, in quanto date dall'atomo ionizzato, verrebbero naturalmente a trovarsi al di sopra delle righe dello spettro I dello stesso elemento, perchè corrispondenti ad una più elevata energia di eccitazione.

L'azione inibitrice potrebbe prodursi secondo l'ordine di tale serie; per cui, a seconda che di un elemento si considerano righe di bassa o di alta eccitazione, tale elemento potrebbe risultare inibito od inibitore rispetto ad un altro elemento. Il che potrebbe spiegare qualcuna delle eccezioni alla scala dei potenziali di ionizzazione.

Una azione attenuatrice differenziata sopra le righe di uno stesso elemento fu già da me riscontrata (Ann. Chim. Appl. 1933 **23** 71 citato) e spiegata dal PICCARDI (Ann. Chim. Appl. 1934 **24** 35 citato).

Considerato poi che le righe di un dato elemento compaiono via via, secondo l'ordine dei relativi potenziali di eccitazione, con l'aumentare dell'energia di eccitazione della sorgente luminosa, si hanno le sorgenti luminose a basso grado di eccitazione che danno soltanto le righe fondamentali dell'elemento, ma però molto intense; e le sorgenti a più alto grado di eccitazione che danno via via più righe dello stesso elemento, con diminuzione dell'intensità delle righe fondamentali. E ciò in conseguenza della ripartizione del numero degli atomi dell'elemento nei più numerosi livelli energetici raggiunti.

Una sorgente ad elevatissimo grado di eccitazione provoca di preferenza emissione delle righe di più alta eccitazione. Su tale fatto il Pierucci basa la spiegazione delle sue „inibizioni anomale" (Pierucci e Cremaschi — Nuovo Cimento 1942), cioè di un fenomeno da lui descritto, secondo il quale le inibizioni hanno luogo in senso inverso alla scala dei potenziali di ionizzazione.

La natura della sorgente luminosa, e quindi le caratteristiche del mezzo di eccitazione che la produce, influiscono quindi sopra la direzione dell'azione reciproca degli elementi; nel senso che, dato uno stesso miscuglio di elementi, a seconda del grado di eccitazione della sorgente luminosa lo stesso elemento può risultare a volte inibito ed a volte inibitore, o meglio certe righe possono risultare a volte attenuate ed a volte rinforzate.

D'altra parte l'introduzione nell'arco di una sufficiente quantità di una sostanza volatile e buona conduttrice abbassa il grado di eccitazione dell'arco, e quindi modifica lo spettro degli elementi presenti nell'arco stesso (Barbanti-Silva e Ligabue — Atti Soc: Natur. e Matem. di Modena LXXV, agosto 1944), con il conseguente aumento di intensità delle righe di più basso potenziale di eccitazione. Il che potrebbe spiegare il fenomeno delle „esaltazioni".

La scala dei potenziali di eccitazione delle righe, il grado intrinseco di eccitazione della sorgente luminosa e la variabilità di esso con la composizione della sostanza di cui si vuol prendere lo spettro potrebbero quindi spiegare sia le „inibizioni" che le „esaltazioni".

Occorre quindi studiare il fenomeno delle „esaltazioni" con tutti i mezzi di eccitazione praticamente impiegabili, e secondo tutta la loro ampiezza di regolazione.

Questo studio potrebbe portare alla fissazione di condizioni di eccitazione che limitino l'entità delle „esaltazioni" al punto da non recare imbarazzo nell'interpretazione degli spettrogrammi a scopo analitico; cioè alla scelta del più adatto mezzo di eccitazione.

Avendo a disposizione per il momento, quali mezzi di eccitazione, soltanto l'arco continuo e la scintilla condensata, ho eseguito qualche esperienza di orientamento con tali mezzi.

Per elettrodi supporto ho impiegato bacchette di grafite J.M. 4 B della casa *Johnson, Matthey* di Londra, specificatamente preparate per l'analisi spettrochimica; tali bacchette hanno il diam. di mm 6 circa, e sono messe in commercio nella lunghezza di cm 29 circa (12 pollici). La stessa casa produce anche un tipo di purezza superiore, il tipo A; ho tuttavia preferito il tipo B perchè mi occorreva che qualche impurezza fosse decisamente presente.

Quali elementi produttori di esaltazioni (o presunti tali) ho impiegato lo zinco ed il sodio. Ho scelto il primo in ossequio alla scala dei potenziali di ionizzazione, in quanto lo zinco è l'elemento metallico non volatile a potenziale più elevato. Ho scelto il secondo in contrasto con la scala dei potenziali di ionizzazione (in quanto il suo potenziale è inferiore a quello di tutti gli elementi, ad eccezione dei soli alcalini), e perchè specificatamente indicato dal Dingle.

Partendo da zinco metallico ed acido nitrico puri per analisi ho preparato il nitrato di zinco; e poi, per calcinazione, l'ossido. Ho usato l'ossido per la presa dello spettro d'arco (foro nell'elettrodo di grafite diam. mm 2 prof. mm 4); ho usato la

soluzione, relativamente concentrata, del nitrato per la presa dello spettro di scintilla, facendone evaporare una goccia sopra l'elettrodo di grafite tagliato piano.

Ho preso cloruro sodico puro per analisi e l'ho impiegato polverizzato per lo spettro d'arco, in soluzione per lo spettro di scintilla, operando come per lo zinco.

Per le prese ho usato uno spettrografo E_3 di *Hilger* (modello medio con ottica in quarzo) ed uno spettrografo Glas 12 di *Zeiss* (ottica in vetro).

Ho eseguito le prese nell'u.v. (per mezzo di un diaframma di HARTMANN a cinque finestre in scalinata) nelle condizioni seguenti.

Prova A — Zinco ossido. Arco 4 amp. — Proiezione dell'immagine sopra la fessura dello spettrografo per mezzo di lente illuminatrice diaframmata. Ferro scala da scintilla.

1 ferro scala	posa 2″
2 elettrodi + sostanza	posa 30″
3 elettrodi soli	posa 30″
4 elettrodi + sostanza	posa 30″
5 ferro scala	posa 30″

Ordine delle prese: 3 — 2— 4. Interruzione dell'arco, senza aggiunta di sostanza, fra le prese 2 e 4.

Prova B — Zinco nitrato. Scintilla condensata da circuito semplice. Potenza 0,25 kVA, tensione V 10 mila circa, capacità 4000 pF, induttanza 0,5 mH. — Proiezione dell'immagine visibile all'infinito, lente illuminatrice non diaframmata. Ferro scala da scintilla.

1 ferro scala	posa 2″
2 elettrodi + sostanza	posa 60″
3 elettrodi soli	posa 60″
4 elettrodi + sostanza	posa 60″
5 ferro scala	posa 30″

Ordine delle prese: 3 — 2 — 4. Nessuna aggiunta di sostanza fra le prese 2 e 4.

Prova C — Cloruro sodico. Arco. Condizioni come in *A*.

Prova D — Cloruro sodico. Scintilla. Condizioni come in *B*.

Risultati della prova *A* — Nel confronto fra lo spettro dei soli elettrodi (3) e degli elettrodi più sostanza (2 e 4) ho osservato, oltre le righe dello zinco, le seguenti altre righe, con le differenze di intensità a fianco indicate:

2288,0	Cd	I leggera, presente soltanto in 2 e 4
2478,5	C	I nettamente meno intensa in 2 e 4
2496,8	B	I leggermente meno intensa in 2 e 4
2497,7	B	I leggermente meno intensa in 2 e 4
2506,9	Si	I leggermente più intensa in 2 e 4
2840,0	Sn	I leggera, presente soltanto in 2 e 4
2852,1	Mg	I leggerissima, praticamente di uguale intensità in 2, 3, 4
2863,3	Sn	I leggera, presente soltanto in 2 e 4
2881,6	Si	I leggermente più intensa in 2 e 4
3009,1	Sn	I leggerissima, presente soltanto in 2 e 4
3034,1	Sn	I leggerissima, presente soltanto in 2 e 4
3175,0	Sn	I netta, presente soltanto in 2 e 4
3234,5	Ti	II leggerissima, più tenue in 2 e 4
3349,0/4	Ti	II leggera, presente soltanto in 3

limitata attenuazione delle bande del carbonio in 2 e 4.

La stessa prova, ripetuta nel visibile, non ha dato righe nè del titanio nè del vanadio.

Prendendo in considerazione soltanto gli elementi che hanno dato righe anche nello spettro dei soli elettrodi (C—B—Si—Mg—Ti), le differenze di intensità rilevate fra lo spettro dei soli elettrodi e lo spettro degli elettrodi più sostanza non sono tali da poter essere considerate vere e proprie ,,inibizioni" od ,,esaltazioni". Si ha evidente attenuazione soltanto per la riga e le bande del carbonio.

Risultati della prova *B* — Nel confronto fra lo spettro dei soli elettrodi (3) e degli elettrodi piu sostanza (2 e 4) ho osservato, oltre le righe dello zinco, le seguenti altre righe con le differenze di intensità a fianco indicate:

2478,5	C	I	nettamente meno intensa in 2 e 4
2496,8	B	I	leggera, meno intensa in 2 e 4
2497,7	B	I	leggera, meno intensa in 2 e 4
2795,5	Mg	II	leggera, praticamente di eguale intensità in 2, 3, 4
3234,5	Ti	II	leggera in 3, praticamente assente in 2 e 4
3349,0/4	Ti	II	netta in 3, leggerissima in 2 e 4
3380,3	Ti	II	leggera in 3, praticamente assente in 2 e 4
3383,8	Ti	II	leggera in 3, praticamente assente in 2 e 4
3933,7	Ca	II	forte, praticamente di eguale intensità in 2, 3, 4
3968,5	Ca	II	forte, praticamente di eguale intensità in 2, 3, 4
4226,7	Ca	I	netta, leggermente meno intensa in 2 e 4

forte attenuazione delle bande del carbonio in 2 e 4.

La stessa prova non ha dato, nel visibile, righe del titanio e del vanadio.

Si rilevano ,,inibizioni" per il titanio, il boro e, specialmente, per il carbonio. Praticamente non si rilevano ,,inibizioni" nè ,,esaltazioni" per il magnesio e nemmeno per il calcio. Non si rilevano ,,esaltazioni" per nessun elemento.

Risultati della prova *C* — Nel confronto fra lo spettro dei soli elettrodi (3) e degli elettrodi più sostanza (2 e 4) ho osservato, oltre le righe del sodio, le seguenti altre righe, con le differenze di intensità a fianco indicate:

2478,5	C	I	forte in 3, praticamente assente in 2 e 4
2496,8	B	I	netta in 3, assente in 2 e 4
2497,7	B	I	netta in 3, assente in 2 e 4
2516,1	Si	I	leggera in 3, praticamente assente in 2 e 4
2599,9	Ti	I	leggerissima in 2, assente in 3 e 4
2605,1	Ti	I	leggerissima in 2, assente in 3 e 4
2611,3	Ti	I	leggerissima in 2, assente in 3 e 4
2646,6	Ti	I	leggerissima in 2, assente in 3 e 4
2881,6	Si	I	netta in 3, assente in 2 e 4
2596,1/7	Ti	I	netta in 2, assente in 3 e 4
3192,0	Ti	I	netta in 2, leggera in 4, manca in 3
3200,0	Ti	I	netta in 2, leggera in 4, manca in 3
3234,5	Ti	II	leggera in 3, più leggera in 2, assente in 4
3274,0	Cu	I	leggera in 3, più leggera in 2, assente in 4
3349,0/4	Ti	II	leggera in 2 e 3, molto più leggera in 4
3354,6	Ti	I	netta in 2, leggera in 4, assente in 3
3377,6	Ti	I	netta in 2, leggera in 4, assente in 3
3383,8	Ti	II	netta in 3, leggera in 2, assente in 4
3385,9	Ti	I	netta in 2, leggera in 4, assente in 3
3635,5	Ti	I	forte in 2, meno forte in 4, assente in 3
3642,7	Ti	I	forte in 2, meno forte in 4, assente in 3
3653,5	Ti	I	forte in 2, meno forte in 4, assente in 3
2729,8	Ti	I	forte in 2, meno forte in 4, assente in 3
3741,0	Ti	I	forte in 2, meno forte in 4, assente in 3
3998,6	Ti	I	forte in 2, meno forte in 4, assente in 3

forte attenuazione delle bande del carbonio in 2 e 4.

La stessa presa, ripetuta nel visibile, ha confermato la presenza del titanio e l'assenza del vanadio.

In questa lastra si rilevano differenze di intensità molto notevoli, tali da poter essere considerate come vere e proprie „inibizioni" ed „esaltazioni". Si notano aumenti di intensità specialmente nello spettro (2) degli elettrodi più sostanza, quello cioè preso per primo, a cui corrisponde verosimilmente maggiore quantità di cloruro sodico presente; nello spettro (4), preso per secondo, può essersi avuto perdita di cloruro sodico per vaporizzazione e per assorbimento da parte della grafite.

Si rileva „inibizione" per boro e carbonio, leggera attenuazione per silicio e rame.

L'osservazione interessante riguarda il titanio. Nello spettro dei soli elettrodi si ha qualche debole riga del Ti II (ionizzato), mentre non si hanno righe del Ti I (atomo neutro). Nello spettro degli elettrodi più cloruro di sodio le righe del Ti II sono più leggere ancora, mentre compaiono nette, e certune addirittura forti, molte righe del Ti I.

Data la presenza di alcune righe del Ti II nello spettro (3), non è possibile mettere in dubbio la effettiva presenza del titanio come impurezza degli elettrodi. Il fatto osservato deve quindi intendersi come conferma della reale esistenza di una „esaltazione" nei riguardi del titanio, ma limitatamente però alle righe dell'atomo neutro, perchè nei riguardi dell'atomo ionizzato si ha invece una attenuazione.

Risultati della prova *D* — Nel confronto fra lo spettro dei soli elettrodi (3) e degli elettrodi più sostanza (2 e 4) ho osservato, oltre le righe del sodio, le seguenti altre righe, con le differenze di intensità a fianco indicate:

2478,5	C	I	forte in 3, netta in 2 e 4
2496,8	B	I	netta in 3, assente in 2 e 4
2497,7	B	I	netta in 3, assente in 2 e 4
2795,5	Mg	II	netta in 2 e 4, leggera in 3
2802,7	Mg	II	netta in 2 e 4, leggera in 3
2852,1	Mg	I	leggera in 2 e 4, assente in 3
3234,5	Ti	II	leggera in 3, più leggera in 2 e 4
3349,0/4	Ti	II	leggera in 3, praticamente assente in 2 e 4
3933,6	Ca	II	forte, praticamente di eguale intensità in 2, 3, 4
3968,5	Ca	II	forte, praticamente di eguale intensità in 2, 3, 4
4226,7	Ca	I	netta in 3, leggermente più intensa in 2 e 4

forte attenuazione delle bande del carbonio.

La stessa presa, ripetuta nel visibile, non ha rivelato righe nè del titanio nè del vanadio.

Si osservano attenuazioni nei riguardi del carbonio e del boro, pratica mancanza di variazioni nei riguardi del calcio. Nulla si può dire di sicuro nei riguardi del magnesio (che pur sembrerebbe attenuato) in quanto esso potrebbe essere dovuto ad impurezze del cloruro di sodio oppure al pulviscolo atmosferico. Nei riguardi del titanio non si hanno righe dello spettro I; si hanno poche righe dello spettro II, che appaiono meno intense o addirittura mancanti nello spettro elettrodi più sostanza, così come si è avuto nella prova *C*.

Non è certamente sulla base di queste quattro prove che si possono trarre conclusioni. Queste prove possono tutt'al più far sperare, come si era previsto, nell'esistenza di un mezzo di eccitazione che non dia praticamente luogo al fenomeno delle „esaltazioni".

Se ne può tuttavia trarre qualche indicazione per la spiegazione del meccanismo delle „esaltazioni", osservando che, nello spettro di arco in presenza di cloruro di sodio, le righe dello spettro II del titanio si attenuano, mentre si rinforzano le righe del titanio appartenenti allo spettro I (prova *C*).

Un corrispondente abbassamento non si osserva con la scintilla, verosimilmente in quanto sorgente luminosa a grado di eccitazione molto superiore (prova *D*).

Inoltre, lo zinco (potenz. di ionizz. 9,36 V) non rinforza ma bensì attenua le righe del titanio (potenz. 6,81 V), del silicio (8,12 V), del boro (8,26 V), come risulta dalle prove *B*, *C*, *D*. Si hanno cioè fatti in netto contrasto con la scala dei potenziali di ionizzazione.

Queste prove si debbono tuttavia esclusivamente intendere come l'avvio ad una approfondita sperimentazione indirizzata al chiarimento del fenomeno delle „esaltazioni" nei suoi riflessi spettroanalitici. Sperimentazione delicata e difficile, da condursi avanti da parte di più istituti, in quanto in uno stesso istituto non possono trovarsi riuniti tutti i possibili mezzi di eccitazione.

Le condizioni sperimentali dovranno essere vagliate punto per punto.

Non si potrà certamente procedere con la disinvoltura del Webb, il quale accetta per spettroscopicamente puro il cloruro di sodio in base alla garanzia del fornitore. Nè con la superficialità del Dingle che dichiara il cloruro sodico esente da titanio e da vanadio in base ad uno spettro preso su elettrodi di rame; e ciò senza preoccuparsi della differenza di sensibilità che si può incontrare passando da elettrodi supporto di grafite ad elettrodi supporto metallici. Niente di più probabile che il cloruro sodico di Webb e di Dingle fosse realmente esente da titanio e da vanadio; ma non è certo così che essi possono dimostrarlo.

Nello studio approfondito del fenomeno delle „esaltazioni" si presenta quindi in primo luogo la difficoltà dell'accertamento delle impurezze sia nelle sostanze da esaminare che ne gli elettrodi supporto; in quanto non si puo più evidentemente applicare il criterio spettrografico del rinforzo delle righe dello spettro „elettrodi più sostanza" in confronto con lo spettro de gli „elettrodi soli" (Bardet — Atlas des Spéctres d'Arc. C. Doin, ed., Paris 1926).

Occorrerà poi sperimentare le sostanze *esaltanti* in quantità assolute ed in concentrazioni più o meno grandi, ed estendere la ricerca a tutti i mezzi di eccitazione conosciuti e di pratica applicazione, con tutte le varie condizioni di regolazione dei medesimi.

Occorrerà in fine accertarsi se le „esaltazioni" non sieno eventualmente in relazione con reazioni chimiche che possano verificarsi fra le sostanze in esame ed il carbonio degli elettrodi (Ottmar Leuchs; Chemische Vorgänge in Kohleelektroden. Spectrochimica Acta 1950 **4** 237); il che coinciderebbe con la più frequente denuncia delle esaltazioni nel caso dell'arco continuo fra elettrodi di grafite.

L'indagine si presenta quindi assai laboriosa. Le relative difficoltà non debbono però trattenere i ricercatori perchè „il giuoco vale bene la candela".

Per parte mia mi riprometto di mettermi al lavoro, con l'aiuto di alcuni collaboratori, non appena avrò ricevuto un impianto totalmente nuovo, che conto mi arrivi fra breve.

Spero che molti altri, in collegamento o indipendentemente, vogliano contribuire alla risoluzione del problema.

Non si dimentichi che — se non riusciremo a metterci al riparo dalle „esaltazioni" — saremo sempre tormentati dal timore (nascente dalla lettura dei libri di

VOL
5
1952/

HARRISON *e coll.* e di DINGLE) di dichiarare presenti elementi in più di quelli realmente esistenti nella sostanza in esame. Per cui andrebbero miseramente perdute quella sicurezza e quella sensibilità che sono i pregi principali dell'analisi spettrochimica qualitativa.

Riassunto

Si mettono nella dovuta evidenza i pericoli rappresentati dalle „esaltazioni" nell'analisi spettrochimica qualitativa; per le quali „esaltazioni" si rischia di non poter fare distinzione fra gli elementi costituenti impurezze de gli elettrodi supporto e gli elementi presenti nella sostanza in esame.

Si sfiora il problema del meccanismo delle „esaltazioni" e delle „inibizioni", e si prospetta la possibilità che qualche determinato mezzo di eccitazione non dia luogo in misura sensibile al fenomeno delle „esaltazioni".

Si riportano alcuni risultati sperimentali che potrebbero rappresentare un avvio alla conoscenza del meccanismo delle „esaltazioni", e che fanno sperare che il fenomeno non si verifichi in misura sensibile con tutti i mezzi di eccitazione.

Si insiste in fine sopra la necessità di stabilire la portata pratica del fenomeno, e si fa appello alla ricerca in collegamento gra più istituti, in quanto il problema non può essere risolto in un istituto solo.

Discussione

MUSSA-S. A. MONTECATINI: Ho riscontrato che è consigliabile, nell'analisi su elettrodi supporto di grafite, esaminare non già gli elettrodi puri, ma gli stessi impregnati in acqua regia.

Il fenomeno segnalato dal Prof. GAZZI è da considerarsi sotto due diversi punti di vista:

a) influenza di ioni aggiunti sulla temperatura (gradiente di temperatura) della fiamma;
b) assorbimento cromatografico dei diversi soluti da parte della grafite supporto.

GIORGIO PICCARDI: A riguardo delle esaltazioni bisognerebbe distinguere ciò che avviene in sistema omogeneo gassoso da ciò che avviene in sistema eterogeneo. Nel I° caso verosimilmente vale la legge dei potenziali di ionizzazione, nel secondo caso bisognerebbe tener conto di ciò che è avvenuto quando la sostanza è stata adsorbita dal carbone, della diversità di concentrazione nei vari strati dei vari elementi, della influenza degli ioni negativi come Cl^-, NO_3^-, etc., i quali sono capaci, a seconda dei rapporti relativi di concentrazione, di variare l'intensità delle righe spettrali.

D. M. SMITH: Effects of enhancement or depression of spectral line intensities, in my opinion, may often be related to the phenomenon of selective distillation (preferential volatilisation). I wish to draw attention to the recent book by Dr. L. H. AHRENS (M.I.T.) on "Spectrochemical Analysis" which gives much useful information on this subject, particularly with reference to arc spectra.

R. INTONTI: Ricorda il lavoro di Rollwagen (colloquio di Strasburgo — ottobre 1950) sull'influenza di quantità variabile di cloruro di sodio sul limite di riconoscimento di elementi a potenziale elevato di ionizzazione.

Summary

Attention is drawn to published evidence on the enhancement of some spectrum lines by other elements present, and its importance in qualitative analysis. This is illustrated by reports on the lines of minor impurities observed in the spectra of graphite with and without certain zinc and sodium salts. The need for further research is emphasized.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 52 to 62. Pergamon Press Ltd., London

Alcuni aspetti della taratura dei quantometri

A. GIAVINO

Dalmine S.p.A. Laboratorio Centrale

1. Introduzione

Ogni spettrografista avrà notato in questi ultimi tempi la comparsa su riviste tecniche, specialmente estere, di articoli riguardanti l'analisi spettrografica a lettura diretta. Si tratta in alcuni casi della descrizione di apparecchiature sperimentali adatte alla risoluzione di particolari problemi di ricerca; in altri casi invece gli autori si occupano di apparecchiature di carattere commerciale che hanno già avuto una discreta diffusione presso grandi complessi metallurgici. In generale però non vengono riportati i dati che si ottengono in officina e le difficoltà di carattere pratico che inevitabilmente s'incontrano nell'esercizio.

La presente nota vuol portare un modesto contributo alla questione della taratura del quantometro *A.R.L.* progettato per l'analisi degli acciai comuni e debolmente legati.

Si descriveranno gli onconvenienti riscontrati nel metodo comunemente impiegato e i tentativi adottati per superarli accennando da ultimo a sistemi che sembrano presentare qualche vantaggio.

Inizieremo comunque con una breve descrizione dell'apparecchiatura di registrazione necessaria alla comprensione dei punti successivi.

2. Il quantometer adapter A.R.L.*

La Fig. 1 da una rappresentazione schematica del complesso registratore. A_1, A_2 e A_3 sono rispettivamente gli alimentatori per i fotomoltiplicatori, l'amplificatore e i relè. A quattro stadi dei fotomoltiplicatori è possibile fornire una tensione variabile grazie agli attenuatori ATT in modo da poter variare la sensibilità dei fotomoltiplicatori stessi. Riguardo a questi ultimi diremo ancora che FT1 è predisposto a ricevere la luce della riga del ferro di riferimento mentre FT2 e FT3 sono illuminati, sempre attraverso un sistema di fenditure e specchi concavi, dalla luce delle righe corrispondenti a due elementi aggiunti. È appena necessario aggiungere che per ogni elemento aggiunto è necessario predisporre uno di tali fotomoltiplicatori. Ogni fotomoltiplicatore può, chiudendo opportunamente il circuito, caricare le serie dei condensatori C_1 o C_2; trascuriamo per il momento i condensatori C_2.

La tensione ai capi del condensatore può essere misurata da un elettrometro amplificatore a ponte ad altissima impedenza d'entrata collegato ad un registratore RG Speedomax di notevole prontezza e precisione munito di una scala divisa linearmente in 100 unità arbitrarie. Lo zero del registratore può essere variato agendo sui potenziometri P mentre la sua sensibilità è controllata dai reostati R.

Vediamo ora le varie fasi attraverso be quali bisogna passare per completare una registrazione. Nella posizione di riposo il commutatore coassiale CC è nella posizione 1. Dopo il periodo di prescintillamento troviamo I_1, I_2 e I_3 chiusi; RY-2_1 eccitato; RY-2_2 e RY-2_3 non eccitati. In tal modo, mentre vengono caricati

* Costruito da „*Applied Research Laboratories*" Glendale (California) U.S.A.

contemporaneamente i tre condensatori C_1, il registratore segna la carica crescente di quello corrispondente alla riga dell ferro. Quando l'indice raggiunge il fondo scala, automaticamente si arresta la scintilla; ad intervalli regolari e sempre automaticamente il commutatore coassiale passa alle posizioni 2 e 3 eccitando in tal

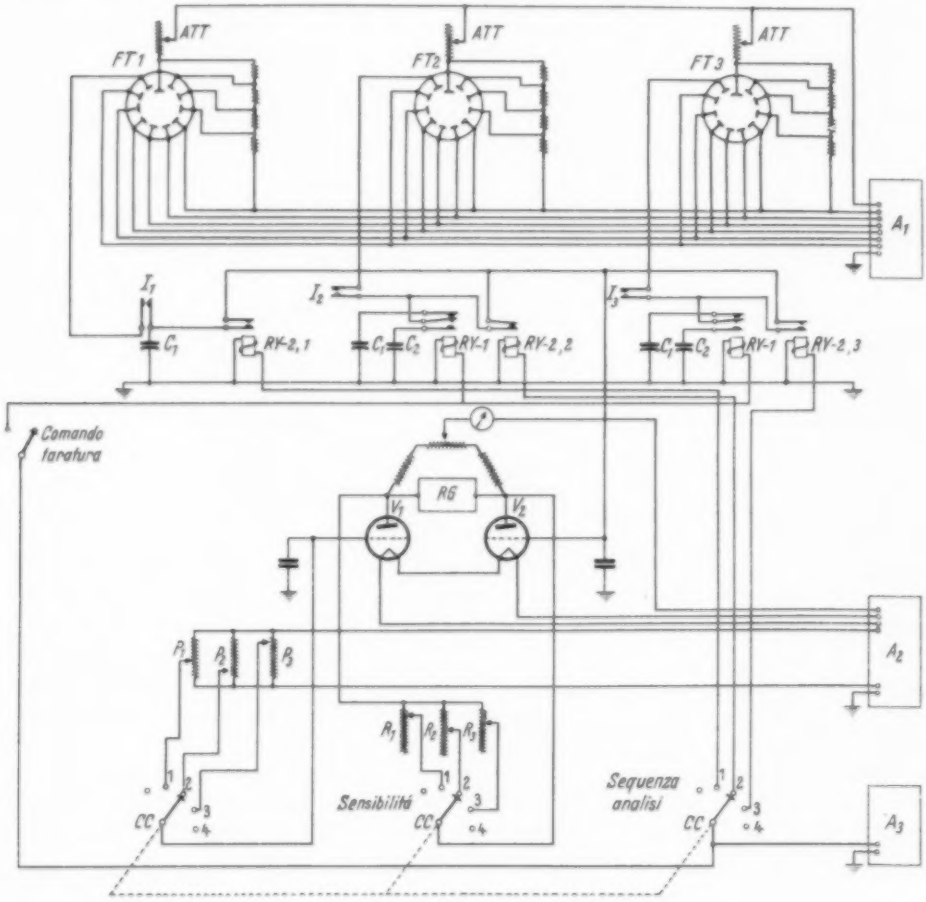


Fig. 1.

modo gli RY-2 che connettono C_1 all'elettrometro ponendo contemporaneamente una polarizzazione adatta al tubo V_1 e una sensibilità prestabilita al registratore.

Vedremo in seguito che le registrazioni che si ottengono in tal modo corrispondono, secondo una certa scala, ai rapporti d'intensità fra le righe del ferro e degli elementi aggiunti.

3. La taratura delle emulsioni fotografiche

Dopo questa necessaria premessa sull'apparecchiatura, cerchiamo di stabilire un parallelo fra analisi spettrografica normale e quella a lettura diretta e vediamo fino a che punto i concetti valevoli per il primo tipo d'analisi rimangono ancora tali per

il secondo. E finchè non si farà esplicita menzione, ci riferiremo costantemente all'ormai classico metodo dello standard interno di riferimento.

Nella spettrografia ordinaria le fasi che conducono al dato analitico avvengono con la sequenza: emissione luminosa, impressione del materiale sensibile, misura di rapporti d'intensità. Nella spettrografia a lettura diretta le fasi si susseguono in quest'ordine: emissione luminosa, emissione fotoelettrica e carica di condensatori, misura automatica dei rapporti d'intensità.

Le ultime due fasi vengono compiute a brevissima distanza una dall'altra sicchè il termine „spettrografia istantanea" che va sempre più diffondendosi anche se non rigorosamente esatto è perlomeno giustificato.

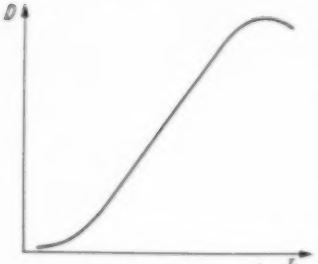


Fig. 2.

Durante l'emissione luminosa, fase comune ad entrambi i procedimenti, l'intensità luminosa di due righe corrispondenti a due elementi N ed M di concentrazione C_n e C_m è espressa dalla formula:

$$\frac{I_n}{I_m} = a\left(\frac{C_n}{C_m}\right)^R \tag{1}$$

ove a ed R sono costanti. Supponendo che M sia il metallo base, la formula assume la seguente forma semplificata:

$$\frac{I_n}{I_m} = A\, C_n^R \tag{2}$$

ove A è ancora una costante.

Il passo successivo è quello di valutare questi rapporti d'intensità; si tratta in altre parole di un problema di fotometria eterocromatica (in generale).

Usando l'emulsione fotografica è necessario determinare il suo responso rispetto all'intensità luminosa incidente. E quello che si compie comunemente nella taratura delle emulsioni fotografiche. Come risultato di tale procedimento si ottiene la cosidetta curva gamma che ha l'andamento riportato in Fig. 2 e nella quale sulle ascisse sono riportati i logaritmi dei rapporti d'intensità e in ordinate i valori delle densità. Notiamo per inciso che l'umulsione fotografica ha proprietà integratrice rispetto al tempo.

Disponendo di una sorgente di scintille molto stabile, ossia tale da riprodurre nel tempo i valori dei rapporti d'intensità di cui alla formula (1), non commetteremo errori sistematici nella loro valutazione se avremo proceduto ad una corretta taratura della emulsione fotografica prima di ogni analisi.

4. La curva di sensibilità del quantometro

È possibile trasferire — mutatis mutandis — gli stessi concetti della taratura delle emulsioni al campo quantometrico?

Si noti che la domanda non è di carattere puramente speculativo, bensi si è imposta per l'importanza pratica che deriverebbe da una risposta in senso affermativo in quanto i sistemi di taratura dei quantometri non ci sono parsi del tutto soddisfacenti.

Chiameremo curva di sensibilità di un quantometro quella che si ottiene portando in ascisse i rapporti d'intensità e in ordinate le letture ricavate dallo strumento registratore; tarare il quantometro significherà determinare questa curva di sensibilità. Come sarà in seguito dimostrato, questa curva in generale è una retta che può quindi essere individuata da due punti.

VOL. 5 1952/

Vediamo come il quantometro possa registrare direttamente i rapporti d'intensità che, per gli scopi ben noti, saranno quelli della riga del ferro I.S. e una di un elemento ennesimo aggiunto.

Si tenga poi presente che per ogni elemento aggiunto si procede ad una taratura indipendente dagli altri.

È stato dimostrato che, entro i limiti degli errori sperimentali, l'intensità di corrente sviluppata da un fotomoltiplicatore, a parità di tensione fra le placche, è funzione lineare dell'intensità luminosa I della luce che lo colpisce. Sia allora i_0 la corrente per la tensione minima V_0 applicabile ai primi quattro stadi (per gli altri è fissa; V. Fig. 1). La carica del condensatore C_1 dopo il tempo t sarà:

$$q_0 = q_0(V_0, I) = i_0 t = K I t \tag{3}$$

essendo K una costante di proporzionalità. Se vorremo ottenere la carica in corrispondenza della tensione V, basterà moltiplicare q_0 per un conveniente fattore g funzione di V stessa. Avremo cioè

$$q(V, I) = K I g(V) t . \tag{4}$$

Come visto in precedenza questa carica, o meglio la tensione ad essa proporzionale, è misurata dal registratore Speedomax che presenta responso lineare rispetto alla carica stessa. Con una certa carica sul condensatore è possibile variare la deviazione agendo sul comando di sensibilità. Indicheremo con σ il valore della resistenza R in parallelo al registratore.

D'altra parte per $q = 0$ è sempre possibile ottenere una certa deviazione positiva o negativa la quale è ottenuta squilibrando il ponte coi potenziometri P; tale deviazione è anche funzione, naturalmente, della sensibilità del registratore. Chiameremo λ_0 la deviazione che si ottiene col minimo di sensibilità; tale valore è proporzionale alla polarizzazione π che daremo al tubo V_1. La deviazione dovuta al solo comando di zero in assenza di carica sarà:

$$\lambda = a\pi(1 + b\sigma) \tag{5}$$

essendo a e b altre costanti di proporzionalità.

In definitiva, la deviazione del registratore collegato al condensatore ennesimo sarà data dall'espressione:

$$\lambda_n = a_n \pi_n (1 + b_n \sigma_n) + d_n \sigma_n K_n I_n g(V_n) t \tag{6}$$

ove d è ancora una costante di proporzionalità.

Mantenendo fissi tutti i parametri, λ_n è funzione lineare del tempo; questo è quanto si constata effettivamente in base all'esperienza.

Per la riga del ferro I.S. per $t = 0$, $\lambda = 0$ cioò lo zero della scala coincide con lo zero elettrico dell'apparecchio; si deduce che il primo termine del secondo membro della (6) è uguale a zero. Contrassegnando con m il ferro I.S., la deviazione corrispondente sarà in ogni istante:

$$\lambda_m = d_m \sigma_m K_m I_m g(V_m) t . \tag{7}$$

Abbiamo visto nel cenno di funzionamento del quantometro che durante lo scintillamento il registratore è collegato col condensatore del ferro e ne registra la carica crescente. Quando l'indice raggiunge il fondo scala, la scintilla s'arresta e cessa quindi l'integrazione.

Si incomincerà intanto con lo scegliere σ_m e V_m in modo da avere $\lambda_m = 100$ per $t = t_0$ prefissato. Raggiunto questo dopo brevi tentativi, dalla (7) si ottiene:

$$t_0 = \frac{100}{d_m \sigma_m K_m I_m g(V_m)} \,. \tag{8}$$

Alla fine dell'integrazione, anche i condensatori corrispondenti agli elementi aggiunti risulteranno caricati in una certa misura sicchè collegando il registratore ad uno di essi avremo una deviazione data dall'espressione:

$$\lambda_n = a_n \pi_n (1 + b_n \sigma_n) + \frac{d_n \sigma_n K_n g(V_n) \cdot 100}{d_m \sigma_m K_m g(V_m)} \cdot \frac{I_n}{I_m} \tag{9}$$

che si ottiene sostituendo la (8) nella (6).

Raccogliendo i termini costanti, scriveremo in forma semplificata:

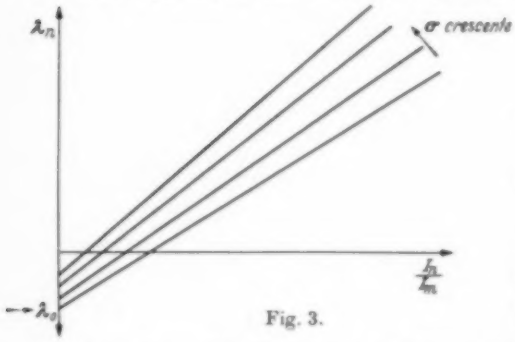


Fig. 3.

$$\lambda_n = a_n \pi_n (1 + b_n \sigma_n) + \\ + \sigma_n g(V_n) \cdot K' \frac{I_n}{I_m} \,. \tag{10}$$

Osserviamo:

A parità di tutti gli altri parametri, λ_n è *funzione lineare dei rapporti d'intensità.*

Il coefficiente angolare della retta dipende da σ_n, il che corrisponderebbe ad avere un contrasto variabile a piacere e con continuità nel caso della pellicola fotografica.

Riportiamo in Fig. 3 una rappresentazione grafica di quanto esposto per valori di σ_n crescenti.

5. La taratura del quantometro

(a) *Metodo degli standards.* La taratura di un elemento è effettuata individuando la retta per mezzo dei suoi parametri nel nostro caso π e σ, ammesso che tutti gli altri termini rimangano costanti.

È necessario anzitutto avere delle sorgenti luminose o dei dispositivi che forniscano diversi valori dei rapporti d'intensità.

Ricordando la (2) e disponendo di due campioni che rispetto all'elemento n-esimo presentino le concentrazioni C_1 e C_2, potremo ottenere due rapporti d'intensità eccitando con la stessa sorgente i due campioni stessi. E precisamente si voglia ottenere le letture λ_{n1} e λ_{n2} con

$$0 < \lambda_{n1} < \lambda_{n2} < 100 \tag{11}$$

tenendo presenti la (2) e la (10) ponendo ancora $C_{n1} < C_{n2}$, si otterrà:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{n1} &= a_n \pi_n (1 + b_n \sigma_n) + \sigma_n g(V_n) B C_{n1}^R \\ \lambda_{n2} &= a_n \pi_n (1 + b_n \sigma_n) + \sigma_n g(V_n) B C_{n2}^R \,. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Il sistema (12) di due equazioni nelle due incognite π_n e σ_n ammette evidentemente un'unica soluzione ed è possibile soddisfare alla (8) per opportuna scelta del parametro V_n. La retta di taratura è pertanto individuata.

Il sistema di taratura descritto è quello che implicitamente viene adoltato dalla casa costruttrice. In pratica col provino di concentrazione C_{n1} si carica il condensatore C_1; in un secondo tempo, azionando il comando di taratura che eccita i relé RY-1, si carica il condensatore C_2 col provino di concentrazione C_{n2}. I due condensatori sono *rigorosamente* uguali. Collegando con opportuno comando manuale alternativamente C_1 e C_2 all'amplificatore, si regoleranno i comandi di zero e di sensibilità, vale a dire i valori di π_n e σ_n, fino ad ottenere per tentativi le due letture desiderate. Il sistema (12) resta pertanto automaticamente risolto.

A questo punto non si confonda la retta di taratura con la curva di lavoro che in casi particolari può essere ancora una retta. Con la taratura noi ci siamo assicurati che l'apparecchio ha una data risposta rispetto ai rapporti d'intensità delle due righe spettrali prese in considerazione. In base a tale taratura, ci costruiremo la curva di lavoro con una serie di provini standard.

(b) *Taratura con lampada*. Appena al disotto della parte centrale della zona rigata del reticolo, nello spettrografo *A.R.L.* è sistemata una lampada (Test lamp) che ha lo scopo di tenere sotto illuminazione i fotomoltiplicatori quando la sorgente di scintilla non è in funzione in modo da evitare i fenomeni di fatica (V. oltre). La stessa lampada può fornire l'intensità luminosa necessaria al funzionamento dei fotomoltiplicatori indipendentemente dal generatore di scintille. La lampada illumina uniformemente tutta la zona ove si forma lo spettro nel caso della scintilla; la sua luce sarà bianca con una certa composizione spettrale. Evidentemente la risposta del fotomoltiplicatore a questa luce sarà diversa rispetto a quella dovuta alla luce monocromatica della riga spettrale: ad ogni modo, in mancanza di dati sperimentali, si ha ragione di ritenere che le due risposte stiano tra loro in rapporto costante rispetto al tempo. Chiameremo dunque I_{0n} l'intensità luminosa che raggiunge il fotomoltiplicatore dell'elemento n-esimo e I_{0m} quella corrispondente al ferro I.S. Ripetendo le operazioni di taratura come in precedenza, procederemo alla carica del condensatore C_1 dando al fotomoltiplicatore del ferro la tensione V_{m1}; caricando C_2 passeremo alla tensione V_{m2} (con $V_{m1} < V_{m2}$) imponendo le condizioni di ottenere le letture λ_1 e λ_2 rispettivamente con:

$$0 < \lambda_2 < \lambda_1 < 100 \,. \tag{13}$$

Ricordando la (9) avremo il solito sistema:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{n1} &= a_n \pi_n (1 + b_n \sigma_n) + \frac{d_n \sigma_n K_n g(V_n)}{d_m \sigma_m K_m g(V_{m1})} \cdot \frac{I_{0n}}{I_{0m}} \\ \lambda_{n2} &= a_n \pi_n (1 + b_n \sigma_n) + \frac{d_n \sigma_n K_n g(V_n)}{d_m \sigma_m K_m g(V_{m2})} \cdot \frac{I_{0n}}{I_{0m}} . \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

nelle due incognite π_n e σ_n che vengono in tal modo determinate. Si noti che invece di V_m si poteva anche variare) V_n o entrambe. Il tempo d'integrazione dipende da I_{0m} che si può variare agendo su opportuno reostato. In pratica conviene procedere in questo modo: si fa anzitutto una taratura con campioni, in modo da essere nel campo di concentrazioni conveniente.

Tenendo questa taratura, si procede alla taratura con la lampada variando opportunamente le tensioni V_n o V_m e cercando di ottenere λ_{n1} e λ_{n2} contenute nella scala. Contemporaneamente si noti il tempo di integrazione. Ripetendo queste operazioni in senso inverso, si ottiene una taratura valevole per il campo di concentrazioni desiderato.

(c) *Taratura con filtro a grandini.* Si abbia ancora a disposizione la lampada di cui si parlava al paragrafo precedente. Di fronte alla fenditura secondaria dell'elemento n-esimo proviamo un filtro a due gradini di adatta trasparenza T_1 e T_2. Tale filtro potrà essere comandato dall'esterno della cassetta dei fotomoltiplicatori in modo da schermare, a nostra scelta, la fenditura con la zona di trasparenza T_1 o con quella di trasparenza T_2; indicheremo queste due posizioni dei filtri coi numeri 1 e 2 rispettivamente. La fenditura del ferro I.S. non ha filtro oppure ne ha uno fisso di trasparenza T_0; per la generalità, supporremo di essere in questo secondo caso. Eseguiamo la taratura caricando C_1 con ilfiltro nella posizione 1 e C_2 col filtro sulla posizione 2 con la condizione di ottenere le letture λ_{n1} e λ_{n2} rispettivamente. Sia I_0 l'intensità luminosa all'ingresso dei filtri e sia supposta costante per tutti i punti dello spettro (se questa condizione non è verificata, le formule seguenti subirebbero una piccola variazione che ognuno può immaginare).

Le intensità luminose emergenti dai filtri saranno:

$$I_{n1} = I_0 T_1, \qquad I_{n2} = I_0 T_2, \qquad I_m = I_n T_0 .$$

Applicando le solite equazioni della taratura, si ha:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{n1} &= a_n \pi_n (1 + b_n \sigma_n) + \sigma_n g(V_n) K' \frac{T_1}{T_0} \\ \lambda_{n2} &= a_n \pi_n (1 + b_n \sigma_n) + \sigma_n g(V_n) K' \frac{T_2}{T_0}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Il sistema (15) ammette un'unica soluzione e si può soddisfare alle condizioni di λ_{n1} e λ_{n2} per opportuna scelta del parametro V_n. La soluzione del sistema non dipende dal valore dell'intensità luminosa della lampada sicchè, a rigore, non sarebbe necessario disporre di una lampada di intensità assolutamente costante. Scegliendo poi le trasparenze in modo opportuno si possono ottenere dei rapporti d'intensità tali da rendere possibile una taratura che sia soddisfacente per gli intervalli di concentrazione che interessano.

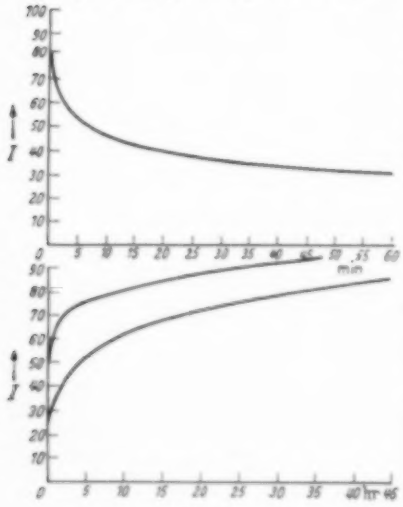


Fig. 4.

6. Stabilità di taratura

Chiameremo stabilità di taratura la capacità del registratore di riprodurre le letture (a meno di inevitabili errori elettromeccanici) a parità di rapporti d'intensità della luce incidente sui fotomoltiplicatori.

In generale la stabilità è verificata per un intervallo di tempo limitato qualunque sia il sistema impiegato per effettuarla; qui discuteremo brevemente le cause che possono influire su di essa.

I valori di π e σ, mantenendo invariati i rapporti d'intensità, per soddisfare alle condizioni imposte dovranno mutare se cambiano i coefficienti dei termini delle eq. (12). Scrivendo dette equazioni per esteso con tutte le costanti che intervengono, notiamo quanto segue:

I tubi fotomoltiplicatori presentano un fenomeno di fatica, vale a dire la loro risposta diminuisce col tempo a parità d'illuminamento. Questo fenomeno equivale ad una variazione di K_n e K_m; Nella Fig. 4 sono riportati i due diagrammi che illustrano il fenomeno.

La legge con cui varia K_n col tempo è del tutto empirica e diversa di ogni tubo. Fotomoltiplicatori della stessa partita mostrano comportamento diversissimo uno dall'altro.

Il fenomeno della fatica è anche funzione della corrente dei fotomoltiplicatori; comunque, lavorando con intensità luminose che variano molto poco al variare delle concentrazioni, questo fenomeno sembra meno importante.

Dalle equazioni scritte si deduce ancora la grande importanza che ha la stabilizzazione della tensione per l'influenza portata dal termine $g(V_n)$.

7. Discussione dei vari sistemi di taratura

(a) *Taratura con campioni.* È quella che viene prevista da tecnici dell'*A.R.L.* e comunemente impiegata nei laboratori che posseggono il quantometro, il nostro compreso. Come principio dovrebbe essere la migliore in quanto con essa si ottiene una relazione diretta fra concentrazioni e letture. Il metodo però non è immune da

Tabella 1

Condizioni di scarica: 15 μF; 20 Ohm; Induttanza residua; Volt secondario: 940; Prescarica 40″; Scarica 20″.

Campione colata 34099.

	Si	Mn	Cr	Mo	Cu
	0,318	0,59	0,50	0,46	0,22
	0,325	0,59	0,51	0,46	0,23
	0,305	0,59	0,50	0,46	0,215
	0,310	0,60	0,525	0,455	0,22
	0,314	0,582	0,51	0,47	0,22
	0,315	0,58	0,52	0,47	0,22
	0,300	0,57	0,50	0,46	0,22
	0,315	0,60	0,508	0,47	0,20
	0,300	0,57	0,50	0,46	0,24
	0,316	0,60	0,50	0,44	0,21
	0,317	0,59	0,505	0,47	0,22
	0,306	0,58	0,50	0,45	0,22
	0,310	0,59	0,51	0,46	0,23
	0,318	0,59	0,55	0,46	0,21
	0,314	0,58	0,50	0,47	0,22
	0,330	0,61	0,51	0,46	0,22
	0,320	0,58	0,51	0,47	0,225
	0,315	0,59	0,52	0,46	0,23
	0,318	0,59	0,51	0,46	0,235
	0,308	0,58	0,505	0,47	0,22
Media	0,313	0,587	0,507	0,461	0,220
Standard deviation . . .	2,58 %	1,67 %	1,49 %	1,66 %	4,03 %

Nota: Taratura come media di 3 determinazioni su ogni coppia di provini campione. — Valore analitico ricavato dalla media di 3 determinazioni. — Il campione in esame non è stato scelto in base a sue particolari caratteristiche; può quindi considerarsi rappresentativo per i normali campioni provenienti dall'Acciaieria.

svantaggi. In primo luogo, dovendosi a volte ripetere la taratura ad intervalli molto brevi a causa dell'instabilità del complesso, i campioni vanno soggetti a forte consumo. È quindi necessario disporne di quantità piuttosto forti per un quantometro funzionante molte ore al giorno.

In secondo luogo è molto raro disporre di campioni molto omogenei sicchè gli errori casuali dovuti alle variazioni locali di concentrazione si ripercuotono come errori sistematici su tutta la serie di analisi effettuate con quella taratura. Per minimizzare questi errori conviene, dopo una taratura preliminare, ripetere gli standard e prendere come valori di λ_{n1} e λ_{n2} la media di tre letture. Con questo procedimento però l'inconveniente del consumo dei campioni viene accentuato e inoltre viene a determinarsi una forte perdita di tempo. Quest'ultima è di entità particolarmenten otevole qualora si disponga di un numero molto limitato di campioni tali da dare tutte le combinazioni di C_1 e C_2 per tutti gli elementi desiderati. Volendo poi effettuare dei controlli durante l'analisi, la perdita di tempo è veramente eccessiva.

Riportiamo alcuni dati sulla riproducibilità in giorni successivi; tali dati sono sufficienti a dare un'idea sulla precisione di tal sistema di taratura.

(b) *Taratura con lampada.* È un metodo indiretto in quanto le diverse cariche dei condensatori C_1 e C_2 non sono dovute a variazioni d'intensità luminosa ma a cambiamenti della tensione ai fotomoltiplicatori. È quindi evidente che un cambiamento delle condizioni elettriche di qualche parte dell'apparecchiatura d'integrazione e registrazione porterà ad una taratura che può essere diversa dalla vera. Tuttavia tenendo ben costante la tensione di alimentazione e con gli opportuni stabilizzatori incorporati, queste cause d'errore dovrebbero giocare un ruolo non molto importante. L'influenza maggiore è data dalla fatica dei fotomoltiplicatori; per effettuare quindi

Tabella 2

Condizioni di scarica: 15 μF; 20 Ohm; Induttanza: residua; Volt secondario: 940; Prescarica 5''; Scarica 20''.

Campione colata 34962.

	Si	Mn	Cr
	0,244	0,810	0,924
	0,245	0,808	0,945
	0,250	0,806	0,938
	0,251	0,876	0,945
	0,250	0,792	0,930
	0,250	0,820	0,938
	0,240	0,790	0,900
	0,255	0,832	0,938
	0,246	0,814	0,954
	0,245	0,832	0,976
	0,245	0,818	0,962
	0,257	0,852	0,954
	0,255	0,852	0,951
	0,250	0,852	0,973
	0,242	0,808	0,916
	0,257	0,828	0,931
Media	0,249	0,823	0,944
Standard deviation	2,06 %	2,79 %	2,12 %

delle prove di riproducibilità con questo sistema di taratura sarà conveniente attendere che, dopo l'accensione dell'apparecchio i tubi siano convenientemente stabilizzati. E evidente però che se i tubi si stabilizzano ad un valore di K che varia di volta in volta, la taratura in questione perde molto dei suoi vantaggi che discuteremo in seguito.

A titolo informativo, riportiamo i risultati che abbiamo ottenuto con questa taratura. Ogni valore è la media di 5 determinazioni allo scopo di minimizzare gli errori dovuti alla segregazione del campione. I 16 valori riportati sono stati ottenuti effettuando la taratura a distanza di tempo per ciascuno di essi; l'intera prova è durata circa un mese.

I vantaggi che si possono attendere sono questi: si eviterebbero i campioni con le variabili che possono influenzare i rapporti d'intensità; con opportune combinazioni di V_n e V_m si possono tarare tutti gli elementi del quantometro con un'unica operazione; si possono leggere direttamente le concentrazioni moltiplicando per un fattore fisso le letture della scala senza le correzioni che si richiedono in un'analisi precisa quando si tara con gli standards. Non nascondiamo tuttavia che il sistema è artificioso: il suo difetto principale è quello di non utilizzare dei veri rapporti d'intensità.

(c) *Taratura con filtri a gradini.* Secondo il nostro punto di vista dovrebbe essere il migliore in quanto eviterebbe gli inconvenienti dei due metodi discussi in precedenza pur conservandone i pregi.

Gli elementi che depongono a favore di questa taratura sono:

(I) Eccitazione dei fotomoltiplicatori con „veri" rapporti d'intensita.
(II) Indipendenza dai campioni e dalle loro variabili metallurgiche.
(III) Indipendenza dagli errori della sorgente di scintille.
(IV) Rapidità per la taratura e il controllo durante le analisi.
(V) Possibilità di variare la scala delle concentrazioni con filtri a più gradini.

Non ci è per ora possibile dare risultati sperimentali perchè le modifiche che si rendono necessarie all'apparecchio per questo genere di taratura non sono state da noi intraprese. Ci ripromettiamo però di ritornare sull'argomento.

8. Conclusione

Con questa breve nota ci auguriamo di aver fissato alcuni aspetti fondamentali della taratura dei quantometri che possono essere di qualche utilità per chi dovesse iniziare il lavoro con tale genere di apparecchiature.

Aggiungeremo che il quantometro è installato nel nostro Laboratorio Centrale e da alcuni mesi funziona regolarmente per il controllo della produzione di acciaieria.

Ringraziamento — Ci è doveroso ringraziare la Direzione della *DALMINE S.p.A.* che ha permesso di pubblicare la presente nota e l'ing. Donati, Capo Laboratorio Centrale, per i mezzi che ci ha messi a disposizione e le utili discussioni sull'argomento.

Discussione

Prof. V. Gazzi: La taratura con filtro a gradini è presumibilmente la migliore in quanto da effettivamente dei rapporti d'intensità costanti. Tale rapporto varia però con la lunghezza d'onda.

Dr. A. GIAVINO: L'osservazione del Prof. GAZZI d'indole generale non ha riscontro nel nostro caso specifico in cui si usa un filtro diverso per ogni lunghezza d'onda e tal filtro non viene mai sostituito.

Dr. H. KAISER: La discussione di tutti i problemi è resa difficile dal fatto che non esistono ancora delle definizioni unitarie e perchè nella taratura sono compresi molti passaggi di valore diverso. È in preparazione uno schema astratto per la struttura logica della valutazione (Spectrochimica Acta 1951 **4** 351–365).

Dr. A. GIAVINO: È d'accordo col Dr. KAISER sulla necessità dello schema in questione.

Summary

The principles of spectrochemical calibration are outlined, and the analogy of photographic and quantometric calibration methods is discussed. After describing the usual calibration method using two standard samples, the author describes two other methods; one of these uses a standard lamp and analytical results obtained in this way are tabulated. The other proposed method would use a step wedge, and has not been tried.

Bibliografia

Per le caratteristiche dei fotomoltiplicatori, abbiamo consultato l'articolo di TRAYNARD, Revue de Metallurgie, N.° 6, 1950.

VOL.
5
1952/5

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 63 to 72. Pergamon Press Ltd., London

Spektralanalytische Spurenuntersuchung in der Kriminalistik

Franz X. Mayer

Chem. Laboratorium des Institutes für gerichtliche Medizin der Universität Wien

Jede Tathandlung, die eine Veränderung in die Umwelt setzt, hinterläßt zumindest vorübergehend Spuren. Diese Spuren lassen sich durch geeignete Untersuchungsmethoden analysieren und aus den erhaltenen Ergebnissen Rückschlüsse auf die abgelaufene Tathandlung ziehen. Vor allem für die Kriminaltechnik haben diese Überlegungen Bedeutung, da sich diese Fachrichtung weitgehend auf der Erfassung und Deutung der verschiedensten Spuren aufbaut. Es liegt in der Natur der Sache, daß bei derartigen Untersuchungen die Aufmerksamkeit besonders auf solche Spuren zu richten ist, die — da sie in der Regel nicht sehr augenfällig sind — bei allfälligen Versuchen einer Beseitigung stets übersehen werden. Allerdings erfordert die Analyse derartiger Spuren die subtilsten Untersuchungsverfahren mit höchster Nachweisempfindlichkeit.

Als ein solches Untersuchungsverfahren in der Kriminaltechnik hat sich vor allem die Spektralanalyse sowohl als Emissions- als auch als Absorptionsspektralanalyse erwiesen; ist sie doch die „Spurenmethode" im wahrsten Sinne des Wortes. Bei der Emissionsspektralanalyse liegt die Erfassungsgrenze bei rund 0,001%. Nach unseren Erfahrungen lassen sich bei einem Verbrauch von wenigen Milligrammen unter entsprechenden Bedingungen absolut genommen, Mengen eines Elementes in der Größenordnung von 0,01 γ erfassen. Absorptionsspektralanalytisch lassen sich noch Stoffe bestimmen, die in der Größenordnung von wenigen Milligrammen bis zu Bruchteilen derselben vorliegen.

Die Emissionsspektralanalyse wird man immer dann anwenden, wenn aus der Kenntnis des Gehaltes einer Probe an chemischen Elementen entsprechende Schlüsse gezogen werden können, also vor allem bei Identitätsprüfungen. Der Verbrauch an Substanz ist bei derartigen Untersuchungen äußerst gering, es genügen mikroskopisch kleine Partikel, die Analyse ist mit einem Arbeitsgang vollständig und das Ergebnis in Form des Photogrammes ein dauerndes Dokument, das jederzeit vorgelegt werden kann. Besonders hervorzuheben ist, daß sich aus den Spektrogrammen durch Auswertung des Schwärzungsverhältnisses der Linien der einzelnen Elemente Vergleichszahlen ergeben, die Schlüsse auf die quantitative Zusammensetzung der Proben zulassen, ohne daß man die absoluten Mengen der einzelnen Partner zu kennen braucht, wodurch der Identitätsbeweis mitunter wesentlich präzisiert werden kann.

Nach unseren Erfahrungen hat sich für derartige Untersuchungen die Anregung im mechanischen Abreißbogen, wie er von der Schule W. Gerlach [1], [2], [8] entwickelt wurde, als Methode der Wahl erwiesen. Sie vereinigt in sich die durch die Bogenanregung bedingte hohe Nachweisempfindlichkeit mit der Möglichkeit der Verarbeitung kleinster Substanzmengen, wobei diese *nicht* durch ein Bindemittel auf der Elektrode befestigt werden müssen. Als Trägerelektroden werden spektralreine Kohlen z. B. von *Ruhstrat* oder solche aus Elektrolytkupfer verwendet, der

Bogenstrom hat eine Spannung von 100 V, die Stromstärke schwankt zwischen 3 bis 10 Amp und beträgt im Mittel 5 Amp. Die Spektren werden mit einem Quarzspektrographen Q 24 bei einer Spaltbreite von 0,005 mm aufgenommen, wobei die Bogenstrecke entweder mittels eines Quarzkondensors $F = 80$ auf dem Spalt abgebildet oder direkt vor dem Spalt so aufgestellt wird, daß der Kollimator voll ausgeleuchtet ist. Als Photomaterial verwenden wir für derartige Untersuchungen die von der Firma *Guilleminot* (Paris) herausgebrachte „Super-Fulgur-Platte", da diese eine Empfindlichkeit besitzt, die nach unseren Erfahrungen von keiner anderen Spektralplatte übertroffen wird. Sie schleiert zwar leicht, aber bei qualitativen Untersuchungen ist dies von untergeordneter Bedeutung. Dafür lassen sich aber mit dieser Platte noch Elemente in solchen Konzentrationen erfassen, auf die andere Platten überhaupt nicht mehr ansprechen. In vereinzelten Fällen, insbesondere dort wo es notwendig war auch Anhaltspunkte über die Mengen zu erhalten, haben wir diese Plattensorte unter Einhaltung entsprechender Bedingungen auch mit Erfolg für quantitative Bestimmungen herangezogen.

Einige Beispiele aus unserer langjährigen Praxis seien zur Illustration angeführt. Für die Darstellung der Ergebnisse wird im allgemeinen die Zusammenfassung in Tabellen der Wiedergabe von Spektrogrammen vorgezogen, da die Reproduktion der letzteren, besonders wenn es sich um das Erkennen von nur durch Spuren bedingte sehr schwache Spektrallinien handelt, in der Regel unbefriedigend ausfällt. Zur Kennzeichnung des aus der Schwärzung der Spektrallinien abgeleiteten relativen Gehaltes der einzelnen Elemente in den verschiedenen Proben wurden folgende Zeichen eingeführt: $\overset{+}{+}+$ = sehr stark, $++$ = stark, $+$ = nachweisbar, $\pm$ = eben noch nachweisbar (Spur), $-$ = nicht nachweisbar.

Bekanntlich ist der Zwischenraum zwischen der Panzerung von feuerfesten Kassen zwecks Wärmeisolation mit Schlackenstaub ausgefüllt. Wird ein solcher Panzerschrank erbrochen, so kommt es zu einer erheblichen Staubentwicklung. Dies wurde einem Schränker zum Verhängnis. Der aufgewirbelte Staub der Füllung haftete sehr fest auf dem vom Schweiß durchfeuchteten Oberhemd, aber auch die Nase hatte eine entsprechende Staubmenge aufgenommen. Wir erhielten zur Untersuchung ein ziemlich verschmutztes Oberhemd und ein Taschentuch, das dicke Krusten von eingetrocknetem Nasensekret aufwies. Es wurden sowohl vom Oberhemd als auch vom Taschentuch die verschmutzten Stellen vorsichtig abgeschabt, desgleichen auch die Oberfläche von nicht verschmutzten Stellen zu Vergleichszwecken und von diesen Proben sowie von einer Probe des Schlackenstaubes der Panzerkasse die Emissionsspektren wie oben ausgeführt aufgenommen. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Im Schmutz des Oberhemdes und des Taschentuches ließen sich die gleichen Elemente nachweisen, die im Schlackenstaub aus der Panzerkasse enthalten waren, während die Proben von nicht verschmutzten Stellen dieser Kleidungsstücke frei von den Spurenelementen, vor allem frei von Chrom, Mangan, Titan, Vanadin und Wolfram waren. Nach dem Intensitätsverhältnis der Linien der einzelnen Elemente zueinander waren sie in sämtlichen Proben in annähernd der gleichen Konzentration vorhanden.

Bei einem anderen Kasseneinbruch kamen mehrere Personen als mutmaßliche Täter in Frage. Es wurden uns daher Staubproben aus Kleidungsstücken von verschiedenen Personen sowie Vergleichsproben von dem Material, aus welchem die

VOL.
5
1952/5

Tabelle 1. Spektralanalytische Untersuchung des Schmutzes auf einem Oberhemd und einem Taschentuch einen Einbruch betreffend

Probe	Al	B	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Pb	Si	Sn	Ti	V	W
Schlackenstaub aus der Kasse	++ +	+	++	++ +	+	++	++ +	+	++ +	++	++	++	+	++ +	±	+	+	+
Oberhemd	++	+	+	++ +	−	+	++	+	++	−	++	+	±	++	−	−	−	−
Schmutz vom Oberhemd	++ +	+	+	+ ++	+	++	++ +	+	++ +	++	++	++	+	++ +	+	+	+	+
Taschentuch	++	+	+	++ +	−	+	++	+	++	−	++	+	±	++	−	−	−	−
Schmutz vom Taschentuch	++ +	+	+	++ +	+	++	++ +	+	++ +	++	++	++	+	++ +	+	+	+	+

erbrochene Panzerkasse bestand, zur Untersuchung übergeben. Das Ergebnis ist aus nachfolgender Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2. Spektralanalytische Untersuchung von Kleiderstaub einen Einbruch betreffend

Probe	Ag	Al	As	B	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	Sb	Si	Ti	V	Zn
Schlackenstaub aus der Kasse	−	++	±	+	++	++ +	++	+	++	++	++	+	++	+	+	++ +	+	+	+
Staub aus der Stulpe einer braunen Hose	+	++	±	+	+	++	++	+	++	+	++	+	++	++	+	++	+	±	+
Staub aus der Stulpe einer grauen Hose	+	+	−	+	+	++	+	+	++	+	++	+	++	+	−	++	−	−	+
Lacksplitter aus dem Staub der Stulpe der braunen Hose	−	+	+	+	++ +	+	+	+	+	+	++	+	+	++ +	+	+	+	−	++
Lacksplitter vom Anstrich der Kasse	−	+	+	+	++ +	+	+	+	+	+	++	+	+	++ +	+	+	+	−	++
Panzer der Kasse	−	−	−	−	−	−	−	+	++ +	−	−	++ +	−	−	−	−	−	−	−

Daraus ist unschwer zu entnehmen, daß als mutmaßlicher Täter nur der Träger der braunen Hose in Betracht zu ziehen war. Sowohl der Staub aus der Stulpe dieser Hose zeigte hinsichtlich seines Gehaltes an chemischen Elementen gute Übereinstimmung mit der Zusammensetzung der Schlackenfüllung der erbrochenen Kasse, als auch die aus dem Staub dieser Hosenstulpe isolierten Lacksplitter zeigten neben der gleichen äußeren Beschaffenheit, wie Farbe und Struktur, das gleiche anorganische Pigment wie der Lack-Innenanstrich aus der Kasse. Hingegen fehlten im Staub aus der Stulpe der grauen Hose die Elemente Antimon, Titan und Vanadin.

Selbstverständlich wurden die Staubproben vor der spektralanalytischen Untersuchung sämtlichen hier üblichen Analysenverfahren unterworfen.

Anschließend sei die Aufklärung des Diebstahles eines Traktors durch die Spektralanalyse berichtet. Von dem entwendeten Fahrzeug wurde in der Nähe seines früheren Standortes die von den Dieben entfernte und weggeworfene Firmentafel des rechtmäßigen Eigentümers aufgefunden. Diese Tafel war in der üblichen Weise aus Blech verfertigt und trug auf weißem Lackgrund in erhabener Prägung die Bezeichnung der Eigentümerin. Die Buchstaben waren schwarz gefärbt. An den Rändern wies nun diese Firmentafel Streifen einer grüngrauen Farbe auf, wie solche beim Lackieren des Befestigungsortes der Tafel oft entstehen. Das schließlich von den Sicherheitsorganen aufgefundene Fahrzeug, das nach seiner Bauart als das in Frage kommende angesehen wurde, hatte eine ganz andere Farbe als die auf der genannten Firmentafel sichergestellten Anstrichreste. Eine Besichtigung des fraglichen Fahrzeuges ergab, daß es vor kurzem einen neuen Farbüberzug erhalten haben dürfte. Es wurden nun die einzelnen Farbschichten von den verschiedensten Stellen des Fahrzeuges vorsichtig abpräpariert und diese Proben sowie die einzelnen Lackproben der Firmentafel spektralanalytisch untersucht. Das Ergebnis ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Spektralanalytische Untersuchung von Anstrichfarben betreffend den Diebstahl eines Traktors

Probe	Al	As	B	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	Sb	Si	Sn	Sr	Ti	Zn
Farbe vom Tank	+	+	+	++ +	++	++ +	+	++	+	++ +	++	+	++	−	++	++	++ +	−	++ +
Farbe vom Kühler	+	+	+	++ +	++ +	++ +	+	++	+	++	++	+	++	−	++	++	++	−	++
Farbe vom Kotflügel	+	+	+	++ +	++ +	++ +	+	++	+	++ +	++	+	++	−	++	+	++ +	−	++ +
Grüngrauer Farbfleck vom Firmenschild	+	+	+	++	+	++ +	+	++	+	++	++	+	++	+	++	++	++	++ +	++
Weiße Grundfarbe vom Firmenschild	−	−	−	−	+	−	+	+	+	+	−	+	+	+	+	+	−	++ +	+
Schwarze Farbe der Buchstaben des Firmenschildes	++	+	−	++	+	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	++ +	+

Wie daraus zu entnehmen ist, stimmt die Zusammensetzung der grüngrauen Farbe von den Randpartien der Firmentafel mit dem ursprünglichen Anstrich des fraglichen Fahrzeuges gut überein, so daß der Schluß berechtigt war, daß es sich bei beiden Objekten um den gleichen Anstrich handeln dürfte.

Sehr erfolgreich läßt sich die Emissionsspektralanalyse zur Klärung von Verkehrsunfällen heranziehen. So lassen sich an den Kleidern von Personen, die von Fahrzeugen niedergestoßen wurden, sehr oft Farbreste von deren Anstrich stammend, spektrochemisch nachweisen. Nachfolgende Tabelle 4 bringt das Ergebnis der

VOL. 5 1952/5

Tabelle 4. Spektralanalytische Untersuchung von Farbflecken auf Kleidern und des Lackanstriches eines Fahrzeuges

Probe	Al	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	Sb	Si	Sn	Ti	Zn
Fahrzeuglack	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Jacke: Farbfleck	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Jacke: Vergleich	+	−	+	−	+	+	+	+	−	+	−	−	+	−	−	+
Beinkleid: Farbfleck. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Beinkleid: Vergleich . . .	+	−	+	−	+	+	+	+	−	+	−	−	+	−	−	+

Untersuchung einen solchen Fall betreffend. Wie daraus zu entnehmen ist, zeigen die auf der Jacke und den Beinkleidern des Verunglückten aufgefundenen Farbflecke hinsichtlich ihres anorganischen Pigmentgehaltes gute Übereinstimmung mit dem des Farbanstriches des Fahrzeuges, womit der Fall geklärt war.

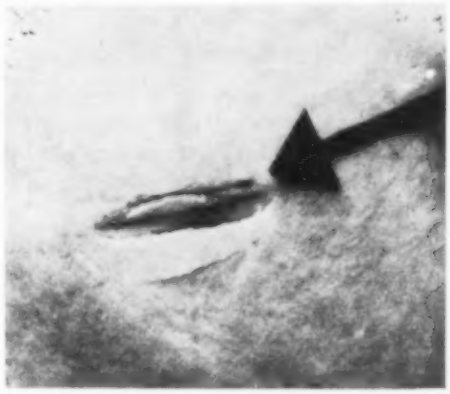


Abb. 1.

In einem anderen Fall war ein Mann in schwerverletztem Zustande auf einer kleinen Brücke liegend aufgefunden worden. Zu klären war, ob dieser Mann vom Soziussitz eines Motorrades gestürzt oder niedergeschlagen worden war. Die Leiche zeigte u. a. eine schwere Schädelverletzung, die bis auf den Knochen reichte. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, zeigte das Scheitelbein an dieser Stelle einen Eindrückungsbruch und die Bruchränder wiesen feinste Auflagerungen einer körperfremden, dunkel gefärbten Substanz auf. Die spektrochemische Untersuchung dieser Auflagerungen im Vergleich mit abgeschabter Knochensubstanz von einer bruchfernen Stelle ergab das Vorhandensein der Elemente Barium, Blei, Chrom, Strontium, Titan, Zink und Zinn, Elemente, die auch in der Anstrichfarbe des Brückengeländers vorhanden waren. Somit konnte durch die Untersuchung sichergestellt werden, daß die tödlichen Verletzungen durch Anprall an das Brückengeländer erfolgt waren.

Aber auch zur Führung des Beweises der Nichttäterschaft eignet sich die Spektralanalyse. Es war festzustellen, ob ein bestimmtes Fahrzeug ein anderes gerammt hatte. Der Verdacht fiel auf dieses Fahrzeug, weil sich auf seiner Stoßstange Spuren eines Farbanstriches vorfanden, die in ihrer äußeren Beschaffenheit dem Lackanstrich des gerammten Fahrzeuges sehr ähnlich waren. Die spektralanalytische Untersuchung der Farbproben ergab, wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, daß der Farbanstrich des gerammten Fahrzeuges als Grundelement Barium enthielt und frei von Titan war, während die auf der Stoßstange des anderen Fahrzeuges vorgefundenen Farbreste Titan, aber kein Barium enthielten. Es konnte somit dieses Fahrzeug den Unfall nicht verursacht haben.

Mit großem Erfolg läßt sich die Spektralanalyse auch zur Klärung von Schußverletzungen heranziehen, wie an einem Beispiel gezeigt werden soll. An einer durch

zweijähriges Liegen im Erdgrab skelettierten Leiche konnten bei der Exhumierung (Obduzent: Dr. N. Wölkart [9]) am 3. und 4. Halswirbelkörper rinnenförmige Absplitterungen, ferner eine bohnengroße Aussprengung an der Innenseite des

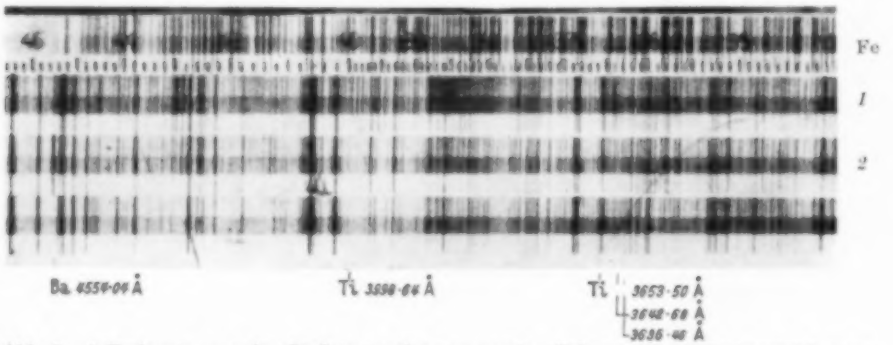


Abb. 2. *1* Farbreste von der Stoßstange des rammenden Fahrzeuges; *2* Farbanstrich vom gerammten Fahrzeug.

Unterkieferastes, knapp oberhalb der Eintrittsstelle des rechten Unterkiefernerven festgestellt werden. Nach Zusammensetzung der oberen Halswirbelsäule und des Schädels zur Herstellung der anatomischen Lage im Körper, zeigte sich, daß die Verletzungen an den Wirbelkörpern und am Unterkieferast in einer Geraden, d. h. in gleicher Höhe und Richtung lagen (vgl. Abb. 3). Dies drängte zu der Annahme, daß diese Verletzungen eine Schußverletzung darstellten. Die spektralanalytische Untersuchung der Knochensubstanz in der Umgebung der Verletzungsspuren ergab das Vorhandensein von Blei und Chrom, während die zu Vergleichszwecken untersuchten Teile der Knochen, die von den Verletzungsstellen weit entfernt waren, sich frei von diesen Elementen erwiesen, wie aus Abb. 4 zu entnehmen ist.

Abb. 3.

Hier sei besonders darauf hingewiesen, daß bei der spektrochemischen Untersuchung von Schußstellen vor allem an Kleidern große Erfahrung erforderlich ist, da das Element Blei — und um dieses handelt es sich vor allem, sei es aus dem Zündsatz oder vom Geschoß stammend — sehr weit verbreitet ist, wodurch es leicht zu Fehlschlüssen kommen kann. Manchmal kann in solchen Fällen eine quantitative Bestimmung zum Ziele führen.

Weiters bietet die Emissionsspektralanalyse große Möglichkeiten bei der Auffindung von Vergiftungen mit Metallgiften, besonders dann, wenn die Vergiftung bereits längere Zeit zurückliegt, so daß der größte Teil des Giftes bereits wieder aus dem Körper ausgeschieden ist.

Bei einer schließlich tödlich verlaufenen Sublimatvergiftung konnten in den übergebenen Leichenteilen und zwar in den ersten Giftwegen (Magen-Darmkanal)

0,009 mg-%, in den Organen der zweiten Giftwege (Leber, Nieren, Milz und Lunge) 0,012 mg-% Quecksilber nachgewiesen werden. Eine Übersichtsaufnahme mit

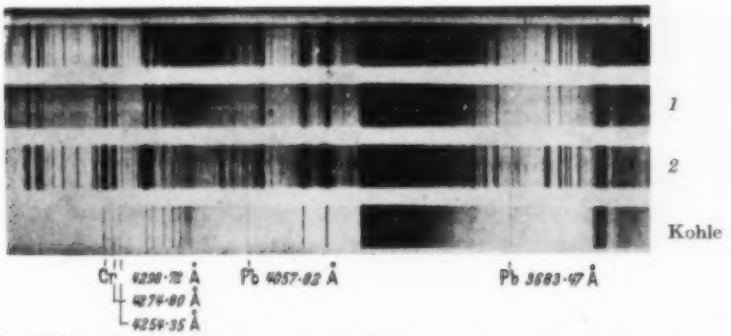


Abb. 4. *1* Vergleichsprobe vom Knochen von schußferner Stelle: *2* Knochensubstanz von der Schußverletzung im Unterkiefer.

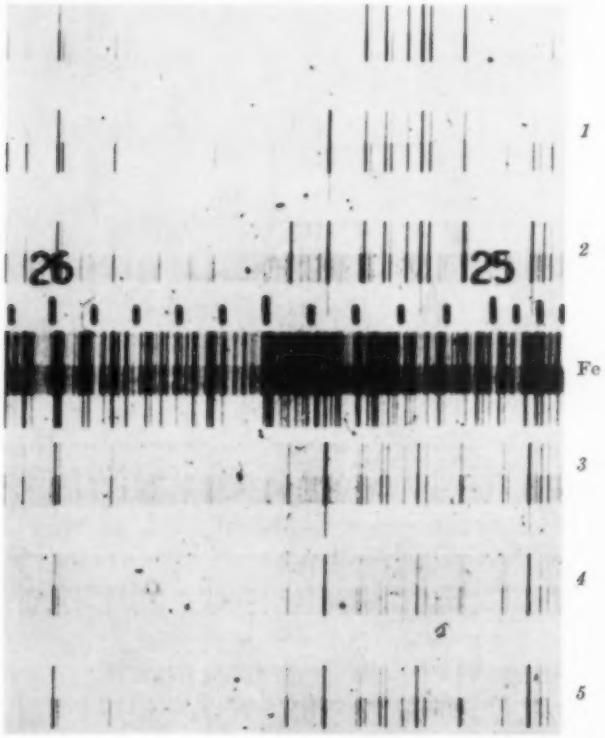


Abb. 5. *1* I. Giftwege (Magen-Darmkanal); *2* II. Giftwege (Leber, Nieren, Milz, Lunge); *3* Kohle mit 10 γ Hg; *4* Kohle mit 5 γ Hg; *5* Kohle mit 1 γ Hg.

entsprechenden Vergleichswerten bringt Abb. 5. Bei derartigen Untersuchungen, insbesondere für quantitative Bestimmungen benützen wir mit großem Erfolg die

„Lösungsanalyse". Als Trägerelektroden benützen wir entweder vorgewärmte *Ruhstrat*-Kohlen oder Elektroden aus eloxiertem Reinstaluminium. Die Anregung erfolgt im gesteuerten Funken mittels Feussnerschen Funkenerzeugers, die Anregungsbedingungen sind $C = 3000$ pF, $L = 0{,}8$ mH, $Uc = 8$ kV, der Elektrodenabstand beträgt 2,4 mm. Die Abbildung des Funkens erfolgt mittels Zwischenabbildung bei voll geöffneter Zwischenblende [5].

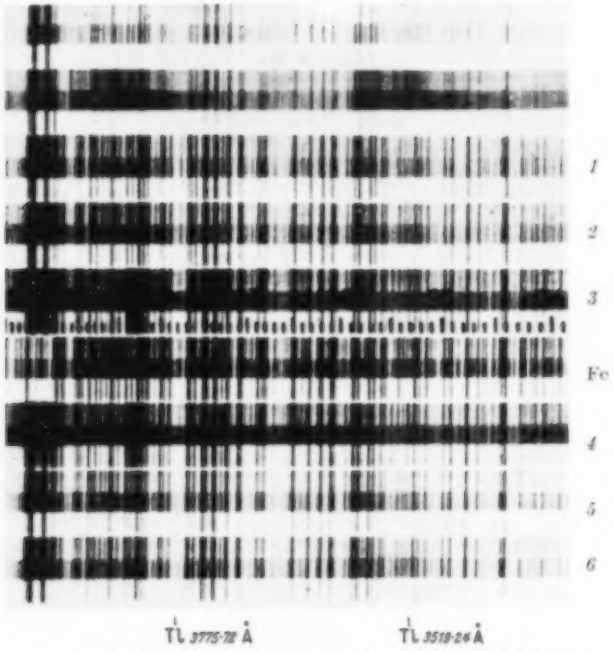


Abb. 6. Trägerelektroden: eloxiertes Reinstaluminium mit *1* 0,1 γ Tl; *2* 0,05 γ Tl; *3* und *4* Probenkonzentrat; *5* 0,01 γ Tl; *6* 0,005 γ Tl.

Mit diesem Verfahren konnten wir gemeinsam mit H. Jansch an einer nach 7 Jahren enterdigten Kindesleiche das Metallgift Thallium noch einwandfrei nachweisen, während hier sämtliche mikrochemischen Verfahren versagten. Abb. 6 bringt eine Übersichtsaufnahme mit entsprechenden Vergleichswerten. Der Bestimmung ging selbstverständlich eine chemische Anreicherung voraus. Die erste Fällung erfolgte als Jodid mit Kupferjodid, die zweite mit Ammonsulfid bei Gegenwart von Eisen. Unseres Wissens ist dies bis jetzt der einzige Fall, wo nach so langem Ruhen im Grabe Thallium nachgewiesen werden konnte. Daß es sich hier um eine gesetzte Thalliumvergiftung handelt war damit geklärt, denn nach unseren langjährigen Erfahrungen ist in enterdigten Leichen, die bei Lebzeiten nie mit Thallium in Berührung kamen, dieses Element nicht nachzuweisen.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß wir mit Hilfe der Spektralanalyse nachweisen konnten, daß bei überlebten Thalliumvergiftungen das Metall im Muskelgewebe gespeichert wird. So fanden wir in den Muskeln einer Frau, die einmal geringe Mengen Thallium erhalten hat, dann aber nach einem Jahr an einem Karzinom starb, 5 γ Thallium je 100 g Gewebe [3].

Aber auch die Absorptionsspektralanalyse läßt sich mit Erfolg zur Aufklärung vieler Geschehen heranziehen. Wir verweisen nur auf die verschiedenen Untersuchungen zur Identifizierung von Farbstoffen, pharmazeutischen Präparaten, vor allem aber auf den Nachweis und die Bestimmung von den verschiedensten, heute überall verwendeten Lösungsmitteln. Wir konnten mit Hilfe der Absorptionsspektralanalyse verschiedene Male Benzinvergiftungen nachweisen, indem wir die in den getrunkenen bzw. eingeatmeten Benzinen enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe wie Benzol und seine Homologen, bzw. Naphthalinkohlenwasserstoffe,

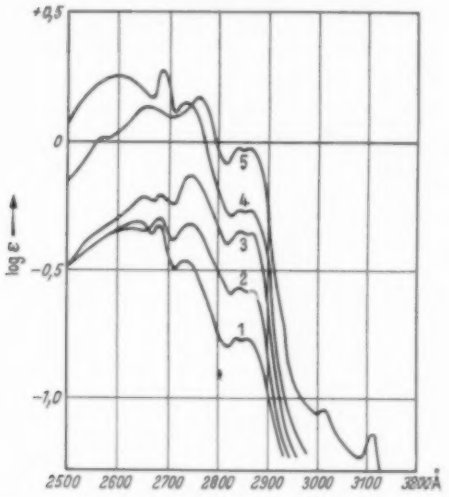


Abb. 7. Absorptionskurven der Alkoholdampfdestillate von *1* Magen u. Inh.; *2* Darm u. Inh.; *3* Milz; *4* Harn; *5* Nieren einer akuten tödlichen Benzinvergiftung.

wie Abb. 7 zeigt, auf diesem Wege mit Sicherheit erfassen konnten [4], [7]. Gemeinsam mit A. Luszczak wurden von uns gerade für die Untersuchung von Lösungsmitteln während langjähriger Arbeiten geeignete spektralanalytische Arbeitsmethoden ausgearbeitet [6].

Diskussion

E. Salpeter: Anwendung der quantitativen Spektralanalyse zur Feststellung der Entfernung, von der ein Schuß auf ein Objekt abgegeben wurde.

K. Pfeilsticker: Wir verwenden den hochfrequenzgezündeten Abreißbogen auch für kriminalistische Untersuchungen. Mit konischen Elektroden von 1—1,5 mm Flächendurchmesser erreicht man eine ausgezeichnete Empfindlichkeit. Mikroskopisch kleine Spuren können mit einem befeuchteten Glasfaden leicht auf die mit 0,002 ml Haftlösung versehenen Elektroden gebracht werden. Die qualitative Auswertung ist nicht immer ausreichend, da z. B. Anstrichfarben meist eine ähnliche Zusammensetzung haben. Es ist aber nicht notwendig den Gehalt selbst zu bestimmen, es genügt vielmehr die Feststellung einer relativen Kennzahl.

F. X. Mayer: Bei der quantitativen Bleibestimmung an Schußverletzungen, auch zur Ermittlung der Entfernung, ist große Vorsicht zu üben, da bei der Entnahme

des Probenmaterials große Fehlermöglichkeiten gegeben sind, weil Blei ein sehr häufig vorkommendes Element ist. Nach unseren Erfahrungen sind die Haare der größte Schmutzfänger, den wir kennen, und nur sehr schwer zu reinigen, so daß derartige Untersuchungen oft nicht zu dem gewünschten oder erhofften Ergebnis führen.

Zusammenfassung

An Beispielen aus der Praxis werden die Vorteile aufgezeigt, die die Anwendung der Spektralanalyse zur Klärung kriminalistischer Probleme bietet. Die Anregung im mechanischen Abreißbogen wird für derartige Untersuchungen bevorzugt. An Beispielen werden gebracht: Aufklärung von Kasseneinbrüchen, von Verkehrsunfällen, von Schußverletzungen, von Metallvergiftungen sowie von Lösungsmittelvergiftungen, die auf absorptionsspektralanalytischem Wege gelöst wurden.

Summary

The value of spectrum analysis for forensic problems is discussed, and illustrated by examples. In general an interrupted arc source is used. Examples are chosen from cases of safe-breaking, of road accidents, from poisoning by metallic compounds and by solvents; the latter requiring absorption spectra for their identification.

References

[1] Gerlach, W. und Gerlach, W.; Die chemische Emissionsspektralanalyse. II. T. L. Voss, Leipzig 1933. [2] Gerlach, W. und Rollwagen, W.; Metallw. 1937 **16** 1083. [3] Jansch, H. und Mayer, F. X.; Mikrochem. 1950 **35** 310. [4] Mayer, F. X.; Beiträge z. gerichtl. Med. 1942 **16** 100. [5] Mayer, F. X. und Holik, L.; Spectrochim. Acta 1950 **4** 218. [6] Mayer, F. X. und Luszczak, A.; Absorptions-Spektralanalyse. W. de Gruyter, Berlin 1951. [7] Schneider, Ph. und Mayer, F. X.; Dtsch. Ztschr. gerichtl. Med. 1943 **37** 1441. [8] Seith, W. u. Ruthardt, K.; Die chemische Spektralanalyse. 4. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer 1949. [9] Wölkart, N.; Illust. Rundsch. Gendarmerie 1949 **2**, Folge 1.

VOL
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 73 to 76. Pergamon Press Ltd., London

Spettroscopia, archeologia e metallurgia

GIORGIO PICCARDI

Istituto di Chimica fisica della Università di Firenze

VOL. 5 52/53

Che delle ricerche spettrochimiche potessero risultare estremamente utili agli studi archeologici era cosa nota da molto tempo. Io stesso, quando, circa diciotto anni fa, fu costituita una Sezione Naturalistica in seno all'*Istituto di Studi Etruschi di Firenze*, sottolineai la convenienza di usare metodi spettrochimici nel campo della Archeologia e di questi mi servii più volte per lo studio di preziosi materiali antichi. Del resto, è evidente che la possibilità di effettuare una analisi su quantità piccolissime di sostanza o addirittura sul pezzo medesimo senza manometterlo minimamente, riconoscendo e dosando non soltanto i componenti principali ma anche quelli accessori o allo stato di tracce, deve considerarsi sommamente utile per la conoscenza delle tecniche e quindi delle civiltà dei nostri predecessori. In quest'anno, VAN DOORSELAER, in una memoria pubblicata sugli Atti della Reale Accademia Fiamminga di Gand, ha ribadito ancora una volta questo concetto fondamentale e cioè che delle ricerche *rapide e complete*, quali quelle condotte per via spettrochimica, possono risultare di grande utilità per la conoscenza dei manufatti antichi ed ha riferito su di un metodo spettrochimico, particolarmente adatto all' analisi dei bronzi, da lui messo a punto.

Non sono molto sicuro che una ricerca sistematica nel campo archeologico possa dare direttamente e semplicemente dei risultati. Di ciò fu discusso in una apposita seduta tenuta presso l'*Istituto di Studi Etruschi* circa un anno fa. Ho avuto infatti l'occasione di constatare come fra i resti trovati in uno stesso luogo, cioè dove sorgeva un tempio, dedicato verosimilmente a Sellene, presso Chianciano, si fossero rinvenuti bronzi si può dire di tutte le composizioni possibili: da quelli binari — rame e stagno, ma piuttosto poveri in stagno — a quelli ternari, ricchissimi in stagno e piombo. Il Prof. UCCELLI in un bellissimo studio sui materiali trovati sulle navi del Lago di Nemi, ha constatato come i romani fondessero un bronzo apposito per ogni bisogna, cosicchè il bronzo dei cardini di una porta ha caratteristiche diverse da quello di un mascherone decorativo, o da quello di una piastra di copertura. Non è certamente la conoscenza delle percentuali degli elementi, dirò così, fondamentali quella che ci può illuminare sulla eventuale cronologia dei materiali studiati, né sulla loro provenienza. Più importanti dei componenti principali sono, caso mai, quelli accessori, ma anche per l'utilizzazione di questi non ci si può affidare al risultato grezzo di una ricerca sistematica. La ricerca va effettuata secondo un „filo conduttore" che indichi, a sua volta, quali debbono essere gli „elementi conduttori". Vi sono elementi accessori che caratterizzano certe date regioni e possono servire ad indicare la provenienza dei metalli e quindi le vie lungo le quali avvennero gli scambi fra gli antichi abitatori.

Questo per quanto riguarda l'aiuto che la spettrochimica può dare all'archeologia. Ma se la spettrochimica messa a servizio dell'archeologia può dare utili risultati io trovo che, inversamente, l'indagine spettrochimica dei materiali antichi può porre

alla moderna chimica fisica e quindi alla moderna metallurgia, una quantità di problemi interessantissimi e portare pertanto un contributo non disprezzabile alla scienza d'oggi. In questo caso l'archeologo può fornire i materiali adatti ai nuovi studi. Nel non breve corso della mia esperienza ho trovato fra gli altri un esempio che mi sembra molto adatto ad illustrare questo punto di vista.

Una delle nostre celebri statue, il S. Ludovico da Tolosa di Donatello, era stata dorata a fuoco. Nel corso di cinque secoli sono avvenuti attraverso l'esilissimo strato di oro processi, invero poco noti, i quali hanno portato alla formazione al di sopra dell'oro, di una patina spessa, resistente, pressochè vetrosa. Durante i lavori di restauro effettuati subito dopo la guerra è apparsa sotto la patina la copertura d'oro di cui si ignorava l'esistenza. L'esame della patina al disopra e del bronzo al di sotto dell'oro, ha dimostrato che lo stagno durante i cinque secoli occorsi per la formazione della patina, non è stato capace di attraversare l'esilissimo strato di oro, mentre rame e piombo lo hanno attraversato facilmente. Mi si è presentato dunque un problema che impropriamente potrebbe dirsi di „migrazione", che appare del massimo interesse. E questo è un caso.

Esaminando i resti di certe statue equestri del 1° secolo d.C., recentemente rinvenuti presso Ancona (meravigliosi esempi dell'arte fusoria romana) mi sono trovato davanti ad un analogo problema. Questa volta il bronzo era stato coperto non col velo sottilissimo della doratura a fuoco, ma con una spessa foglia di oro, applicata sul bronzo mediante un processo particolare del quale ora è inutile parlare. La terra adiacente alla statua era tutta intrisa di sali metallici provenienti dalla statua stessa. Mentre rame e piombo appaiono abbondanti nella terra intrisa, sia in prossimità che in lontananza della statua, lo stagno non vi compare minimamente. Il fenomeno può dirsi analogo a quello osservato nel caso del S. Ludovico, ma le condizioni in cui è avvenuto sono state molto diverse. A parte il maggiore spessore di oro sulla statua romana e il tempo maggiore trascorso, 1800 anni invece di 500, l'ambiente in cui sono avvenute le trasformazioni non è per nulla paragonabile. Mentre il S. Ludovico è rimasto lungo tempo o al coperto od in una nicchia esistente sulla facciata di S. Croce a Firenze e quindi è stato all'asciutto ed ha subito soltanto l'azione dell'aria e dell'umidità, o tutt'al più di qualche saltuario scroscio di pioggia a vento, i bronzi romani rimasero sepolti poco al disotto della superfice di un campo e subirono l'azione dell'acqua, dei sali, delle sostanze umiche, dei fertilizzanti, etc. Nonostante l'intervento di tanti fattori lo stagno non ha attraversato la lamina d'oro.

Oltre a studiare il processo di „migrazione" del rame e del piombio vi sarebbe da studiare come il metallo si è trasformato nella immediata vicinanza della lamina d'oro e come possa ancora, dopo la perdita di una notevole quantità dei propri componenti, reggere saldamente la doratura, senza accennare a sgretolarsi.

Questo esempio potrà dare una idea dei problemi che l'archeologia può portare davanti alla scienza moderna. Problemi posti e non ancora risolti.

Né questi sono i soli che siano stati incontrati. Certi fenomeni apparsi durante il restauro delle porte del Battistero di Firenze, ep articolarmente sulla porta detta del Paradiso, del Ghiberti, darebbero molto filo da torcere agli studiosi. Si tratta di certi „trasudamenti" di metalli o di ossidi metallici attraverso lo strato di oro, talvolta tanto rapidi da poter essere seguiti a vista d'occhio, cosicchè l'oro già messo allo scoperto, giallo e splendente, si copre quasi improvvisamente di uno strato rosso,

VOL
5
1952/

verosimilmente rame od ossidulo di rame. Si noti che era stato „dimostrato" dai competenti che l'oro dopo tanto tempo non avrebbe potuto trovarsi alla superfice del bronzo, perchè assorbito dal bronzo stesso allo stato colloidale. Il restauro invece ha brillantemente dimostrato il contrario. Ma è inutile dilungarsi su queste cose.

Se l'archeologia, tramite la spettrochimica può fornire alla chimica fisica nuovi argomenti di studio, può portare anche, tramite la spettrochimica e la scienza dei metalli, un'importantissimo contributo alla metallurgia moderna ed in particolare all'arte fusoria. Bisogna dire che l'arte fusoria degli antichi aveva raggiunto un'incomparabile perfezione, perfezione che si perse in tempi barbarici e che non fu più ritrovata, né durante la ripresa rinascimentale, né dopo. Non si creda che io affermi questo per amore dell'iperbole. Quei fonditori di cose d'arte che conoscono le opere antiche sanno bene che, con tutti i mezzi che la scienza e la tecnica pongono oggi a loro disposizione, non possono fare ciò che gli antichi furono capaci di fare. Vi dirò anzi che è stato proprio uno di questi, il Cav. Bearzi a segnalarmi la cosa, da quel grande intenditore che è.

Dovete pensare che le statue romane di cui vi parlavo poco fa, ad es. il cavallo, che è a grandezza naturale, è stato fuso tutto di un getto. Lo spessore di questo è piccolissimo e varia da uno a due millimetri. La sua testa è tanto leggera che la si può sollevare da soli senza difficoltà quasi fosse di carta pesta anzichè di bronzo. I migliori fonditori italiani e stranieri interpellati circa lo spessore da dare al metallo nel fondere una testa di cavallo a grandezza naturale, hanno risposto di non potersi tenere al di sotto di 4 mm. Non parliamo poi della bellezza del getto, di come ha riprodotto tutti i particolari e tutte le pastellature, della sua evidente scorrevolezza nella forma. Si noti che se il metallo si è alleggerito per essersi in parte perduto sotto forma di sali in seno alla terra, la foglia d'oro è ancora al suo posto, solidamente fissata al metallo, e non è dubbio che l'attuale superfice esterna sia la superfice originale. Dalla parte interna si riconoscono ancora tutte le granulazioni dovute alla sabbia della forma e non è dubbio che quella sia la superfice interna originale; lo spespore non é variato dunque — il metallo è sempre stato cosi sottile. Un vero miracolo. Perchè oggi *nessuno* è capace di fare altrettanto?

È questo il punto importante da discutere. Basta osservare attentamente le opere prebarbariche per convincersi che l'arte fusoria aveva raggiunto una perfezione dalla quale siamo ancora molto lontani. Da ciò consegue che uno studio accurato dei materiali ed una ricostruzione della tecnica degli antichi risulterebbe cosa sommamente utile per la metallurgia moderna.

È sconcertante il constatare come con tutto il nostro sapere e tutti i nostri mezzi, non si riesca a fare quello che senza tante conoscenze e con i mezzi assolutamentali rudimentali (rudimentali dal nostro punto di vista) sono riusciti a fare gli antichi. La causa di questo curioso stato di cose risiede verosimilmente nella nostra mentalità razionalistica. Mi spiego:

Quando noi fondiamo le nostre leghe usiamo metalli di purezza nota e garantita. Un nostro bronzo al piombo può considerarsi, e lo è di fatto, una lega ternaria che risponde perfettamente a quanto teoria ed esperienza ci hanno indicato. Ma questo bronzo sta ad un vero bronzo da statue, come una soluzione acquosa di caffeina e saccarosio sta ad una autentica tazza di caffe oppure come una soluzione idroalcoolica di acido tartarico sta ad un bicchiere di vino. L'analisi chimica ben poco può dirci in che cosa consista la differenza per es. fra un vino piemontese, uno toscano ed uno

veronese; l'aver determinato le percentuali di acqua, di alcool, di acido tartarico ed anche di qualche componente minore non è certo cosa sufficente ad individuare le caratteristiche per le quali tali vini vengono riconosciuti, differenziati ed apprezzati. Il chimico, utilizzando metodi scientifici, non riesce a definire ciò che invece viene agevolmente definito dall'intenditore, il quale appoggiandosi su criteri completamente diversi sa distinguere, apprezzare e valutare. Qualche cosa di simile deve essere avvenuto nei riguardi dell'arte fusoria. Gli antichi non erano degli scienziati ma degli intenditori, i quali utilizzando quello che la natura offriva loro, forti dei loro particolari accorgimenti, riuscivano a fondere quei bronzi che oggi tanta meraviglia destano in chi ha pratica di arte fusoria. Parlo naturalmente di fusione dal lato metallurgico e non da quello artistico il che è cosa completamente diversa. Il nostro rinascimento ci ha dato bellissime statue, pessimamente fuse.

Difficile è il dire come si arriverà a ritrovare tanta sapienza perduta. E giusto perciò pensare ad una stretta collaborazione fra „intenditori", archeologi, spettrochimici, chimico fisici e metallurgici. E passando al campo pratico dirò che il Cav. Bearzi ha preso quest'anno contatto personale diretto col Sig. Gettens del *Fogg Art Museum* della Harvard University, dove erano già stati condotti studi sui bronzi antichi cinesi, ed ha discusso lungamente il problema con lui, portando sia il contributo della sua lunga esperienza di fonditore di statue, sia quello dei recenti risultati conseguiti nel mio Istituto studiando alcune opere famose, quali il S. Ludovico di Donatello, la Vasca Maggiore di Perugia, la Tavola Hebana, il cavallo romano del 1° secolo, i frammenti della Biga di Chianciano. Apparve da questi colloqui anche l'opportunità di interessare alla cosa l'*Istituto Internazionale del Restauro* aggregato al British Museum di Londra (che ha sede in Bruxelles). Sono già stati interessati *l'Istituto Nazionale del Restauro di Roma*, *l'Istituto di Studi Etruschi di Firenze*, *l'Associazione Italiana di Metallurgia*, *l'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Firenze*, e l'Ing. Lopez de Azcona del Consejo Superior de Trabajos Cientificos di Madrid, il quale curerà in particolare il materiale archeologico iberico. Si sta costituendo sotto gli auspici della *Associazione Italiana di Metallurgia* un Centro storico di Metallurgia i cui lavori avranno precisamente l'indirizzo prima indicato: „Ricavare dallo studio dei resti antichi notizie precise, utili allo sviluppo della nostra metallurgia".

Si apre così un nuovo campo di studio, dove sarà applicato un metodo di indagini alquanto diverso da quelli soliti. E poichè si tratterà di studiare non soltanto le leghe antiche in sé stesse, ma anche i processi metallurgici partendo dai resti delle miniere allora coltivate, dei forni di fusione e dei materiali ad essi connessi, l'opera dello spettrochimico sarà ancora una volta, accanto a quella dell'„intenditore", del chimico fisico, del metallurgico e dell'archeologo, una delle più efficaci ai fini di una rapida ed esauriente soluzione di tanti problemi.

Summary

The possible scope of spectrochemical analysis in its application to the unsolved problems of archaeology and of ancient foundry techniques is outlined.

VOL
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 77 to 86. Pergamon Press Ltd., London

Determinazione spettrochimica del silicio nelle ghise ed osservazione della microstruttura corrispondente

M. S. Rosetta

FIAT Stab. Grandi Mot. Lab. Chimico

Scopo della relazione è quello di illustrare la serie di prove eseguite dal *Laboratorio Spettrografico della FIAT Grandi Motori* allo scopo di eliminare le anomalie e le divergenze di dati che si verificarono quando venne richiesta l'analisi spettrografica di una gamma di ghise ad alta resistenza prodotte secondo il processo Meehanite.

Queste anomalie e divergenze riguardano esclusivamente il silicio in quanto tutti gli altri elementi determinabili per via spettrale rivelarono sempre, sia nelle analisi quotidiane di controllo che nella serie di prove eseguite, una regolarità soddisfacente.

Il Laboratorio FIAT Grandi Motori è dotato di uno spettrografo a lenti di quarzo Zeiss Q 24 con il quale già da qualche anno esegue analisi di diversi tipi di leghe ferrose e non ferrose.

La determinazione spettrografica delle ghise è stata una dei primi problemi affrontati da parte nostra.

La messa a punto dell'apparecchio e i procedimenti di analisi allora adottati non sono stati mutati nè variati se non per quanto riguarda la forma e dimensione degli elettrodi e sono stati accettati dal *Centro Ricerche Spettrochimiche dell' A.I.M.* come modalità standard di lavoro per analisi in collaborazione.

Elenchiamo quì appresso le prescrizioni di lavoro da noi usate:

Spettrografo *Zeiss* Q 24
Generatore *Feussner* 220 V
Eccitazione FF 4 — 1/1 C — 1/1 L
Resistenza sul primario 75 Ohms
Diaframma intermedio 0
Diaframma di camera 1:10
Fenditura 0,020 mm
Prescarica 2 m
Posa 2 m
Distanza analitica 2 mm
Lastre fotomeccaniche — Ferrania — Ultra contrasto Orto
Sviluppo Metolidrochinone a 18° per 2 minuti
Fissaggio F 1 *Ferrania*
Sorgente luminosa del fotometro — lampadina *Osram* 12 V — 25 W
Obiettivi 10×0,30 *Zeiss*
Prefenditura della cella 5 mm
Fenditura della cella 0,30—0,40 mm

Righe analitiche utilizzate per la valutazione fotometrica:

Fe 2689,2/Cr 2677,2
Fe 2926,6/Mn 2939,3
Fe 3399,3/Ni 3414,8
Fe 2828,6/Mo 2816,2
Fe 2880,7/Si 2881,6

Forma degli elettrodi: diametro 4,5 mm (in seguito 7 e 10 mm).

Le modifiche portate in seguito a questo metodo riguardano unicamente la forma degli elettrodi.

L'analisi spettrografica delle ghise, sebbene eseguita con apparecchiature e materiale standard, non è un problema a soluzione unica in quanto ogni singolo laboratorio lavora su materiale a composizione chimica diversa con proprietà fisico-meccaniche diverse. Un primo inconveniente fu notato nello scintillamento irregolare che si verificava talvolta per tipi di ghise al nickel-cromo; si pensò di ovviare a questo inconveniente mediante un raffreddamento più lento colando cioè gli elettrodi in sabbia anzichè in conchiglia. L'accordo tra i dati spettrografici e quelli ottenuti per via chimica confermarono il vantaggio di questo procedimento: la preparazione del provino da 4,5 mm di diametro era così sufficiente a garantire una buona struttura grigia confrontabile con quella degli elettrodi campione.

Nel novembre dello scorso anno la nostra/fonderia, iniziava la produzione di ghisa giornaliera secondo il metodo Meehanite e inviava all'analisi coppie di elettrodi a due a due provenienti dal medesimo mestolo di prelevamento.

Alcuni tipi di queste ghise sono ottenuti con cariche ad alta percentuale di acciaio e sono caratterizzate da una resistenza alla trazione abbastanza elevata ($\sim$35—38 kg per mm^3 su provetta di 30 mm di $\varnothing$). Queste ghise manifestano una più alta temprabilità rispetto alle ghise di produzione precedente.

Fu appunto eseguendo determinazioni su questi provini che si manifestarono le prime divergenze nei tenori di silicio, divergenze che in un primissimo tempo vennero imputate a trascuratezza e disattenzione dell'analista; al persistere di questi scarti talvolta molto forti ed alla impossibilità di una riconferma del dato precedentemente ottenuto, si cercò una giustificazione nel metodo di analisi. Dato che in questo periodo anche i *Laboratori delle Fonderie Centrali FIAT* avevano riscontrato anomalie della determinazione del silicio a cui si era ovviato con una maggiorazione del diametro degli elettrodi, decidemmo di provare anche noi tale accorgimento aumentando il diametro degli elettrodi da 4 a 7 e poi in seguito a 10 mm. Si notò che il grano di rottura da bianco nei provini da 4 mm diventava progressivamente più grigio nei provini a diametro superiore.

Con l'elettrodo da 10 mm che ancora oggi usiamo si effettua una prima grossolana pulitura alla mola ed una parziale tornitura dalla parte della superficie attiva; quest'ultima viene poi preparata al tornio sotto forma di semi-cupola, passata alla tela smeriglio indi lucidata specularmente su panno con pasta al manganese o all'ossido di cromo.

Questa importante modifica, pur riuscendo vantaggiosa per lo scopo che ci eravamo perfissi, non riuscì ad abolire completamente le divergenze riscontrate tanto da indurci ad un controllo generale di tutta l'apparecchiatura. Con lo spettrografo Q 24 gentilmente messoci a disposizione dal *Laboratorio della FIAT Acciaierie*, eseguimmo 5 lastre spettrografando per 5 volte 6 coppie di elettrodi relativi ad una fusione scelta a caso. I risultati di questa prova riportati nella tabella N.° 1 bastarono a rassicurarci che le divergenze (in tabella contrassegnate con asterisco) non dipendevano dal ns/apparecchio ed a convincerci che la causa di queste anomalie andava ricercata negli elettrodi inviatici in analisi.

L'esame strutturale dei campioni di ghise giornaliera fino a quel momento si era limitato all'osservazione del grano di rottura. Non avevamo infatti ritenuto necessario approfondire in materia in quanto la stabilizzazione della scintilla

Tabella 1

Elemento	*N.° provino*	*Numero Lastra*					*Medie*
		155	*157*	*161*	*172*	*182*	
Silicio	1	1,77	1,80	1,77	1,76	1,76	1,775
	2	1,77	1,80	1,90*	1,80	1,67*	1,79
	3	1,96	1,94	2,10*	2,03	2,01	1,985
	4	2,00	2,09	203	2,10*	2,00	2,02
	5	1,87	1,86	2,03*	1,87	1,86	1,87
	6	1,86	1,90	1,89	1,87	1,86	1,875
Manganese	1	0,68	0,71	0,69	0,70	0,72	0,70
	2	0,65	0,68	0,69	0,70	0,68	0,68
	3	0,42	0,43	0,42	0,44	0,39	0,42
	4	0,40	0,44	0,41	0,42	0,39	0,41
	5	0,77	0,78	0,78	0,80	0,77	0,78
	6	0,78	0,78	0,77	0,80	0,76	0,78
Cromo	1	0,18	0,20	0,175	0,19	0,20	0,19
	2	0,18	0,175	0,185	0,185	0,20	0,18
	3	0,072	0,084	0,07	0,086	0,09	0,08
	4	0,072	0,080	0,07	0,076	0,09	0,08
	5	0,107	0,11	0,108	0,125	0,127	0,11
	6	0,103	0,103	0,106	0,118	0,12	0,11

* Dalle medie sono stati esclusi i valori con scarti troppo forti contrassegnati con asterisco.

VOL. 5 52/53

aveva sempre richiesto un tempo inferiore a quello fissato dalle modalità di lavoro ed il fenomeno del riscaldo degli elettrodi aveva caratterizzato solo casi rarissimi per tipi di ghise a forte tenore di cromo.

L'esame della struttura che per queste osservazioni era sempre parso superfluo si rivelò di una certa importanza non appena iniziammo le riconferme di alcune analisi che presentavano scarti notevoli nei valori del silicio. Per parecchie volte infatti non solo si ottennero dei dati completamente diversi ma si osservò uno scambio di questi come se fosse stato permutato l'ordine degli spettrogrammi.

Tabella 2

N.° Lastra	*Campioni*	*Analisi spettrografica*		
		Si	Mn	Cr
S/51/160	A	1,93	0,61	0,41
	D	1,75	0,63	0,40
S/51/169	A	1,82	0,63	0,39
	D	1,83	0,63	0,38
S/51/180	A	1,78	0,62	0,39
	D	1,96	0,63	0,40

In un caso particolare riportato nella tabella 2 per i campioni A e D aventi la medesima composizione chimica, si potè osservare come alla costanza dei dati relativi agli altri elementi corrispondesse per il silicio un particolare comportamento basato su scambi e medie di dati.

Per approfondire la causa di queste anomalie, venne decisa una serie di osservazioni micrografiche e si effettuò giornalmente per un certo periodo di tempo l'analisi spettrografica di terne di elettrodi identici come composizione ma a diametro diverso e precisamente di 4, 7, 10 mm. Per facilitare il confronto tra i risultati, le terne da noi analizzate riguardano solo colate di ghisa GC ed I i cui tenori di cabonio si corrispondono (C = 3,10).

Tabella 3

N.°	*Provino*	*N.° Lastra*	*Analisi spettrografica*									*Analisi chimica*		
			Silicio			*Manganese*			*Cromo*			*Silicio*		
			ø 4	*ø 7*	*ø 10*	*ø 4*	*ø 7*	*ø 10*	*ø 4*	*ø 7*	*ø 10*	*ø 4*	*ø 7*	*ø 10*
1	1 — GC 6/3	79	1,84	1,85	1,85	0,67	0,62	0,62	0,12	0,125	0,125	1,81	1,81	1,83
2	15 — I 23/3	101	1,73	1,74	1,73	1,07	1,04	1,04	0,27	0,24	0,23	1,75	1,74	1,73
3	16 — GC 10/4	122	1,97	1,97	1,96	0,62	0,63	0,64	0,105	0,114	0,11	1,93*	1,88	1,89
4	4 — I 7/3	80	1,80	1,64	1,64	0,82	0,82	0,84	0,34	0,34	0,32	1,65	1,63	1,60
5	6 — I 16/3	95	1,97	1,77	1,79	0,76	0,78	0,75	0,23	0,22	0,20	1,77	1,78	1,77
6	8 — GC 9/4	120	1,90	1,32	1,30	1,15	0,72	0,73	0,17	0,155	0,16	1,74*	1,30	1,32
7	7 — GC 22/3	99	1,83	1,75	1,47	0,84	0,78	0,76	0,115	0,10	0,10	1,47	1,45	1,47
8	10 — GC 17/4	139	1,55	1,89	1,77	0,98	0,97	1,03	0,135	0,137	0,135	1,45	1,40	1,41
9	11 — GC 23/4	141	1,27	1,54	1,56	0,78	0,76	0,76	0,105	0,107	0,10	1,50*	1,46	1,45
10	12 — GC 9/5	160	1,71	1,93	1,82	1,05	1,08	1,08	0,14	0,127	0,125	1,66	1,62	1,58

VOL.
5
1952/

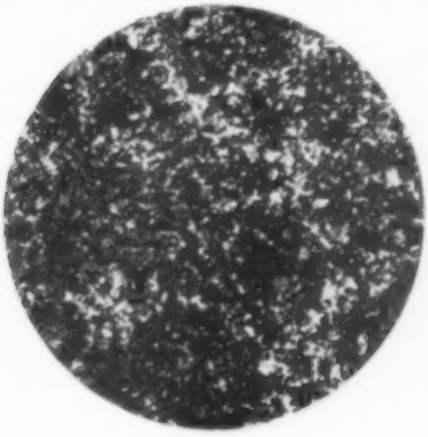


Fig. 1.

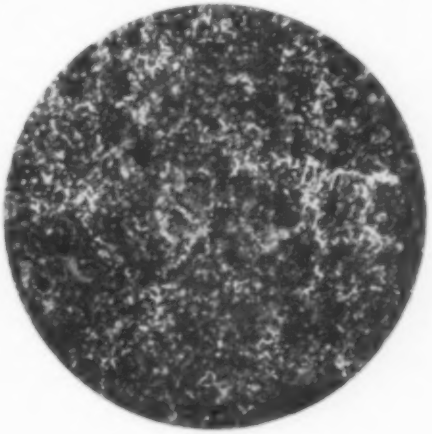


Fig. 2.

Fig. 3.

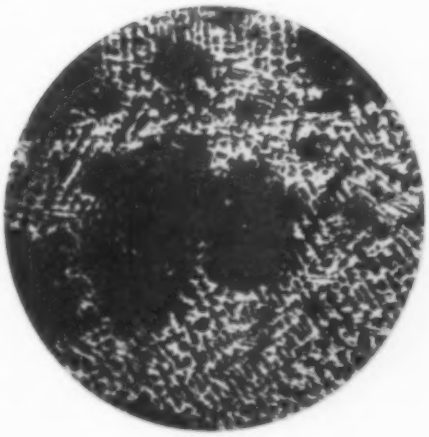


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Come già avevamo avuto la possibilità di notare, in queste serie di prove gli scarti si riscontrano unicamente per il silicio, per il manganese ed il cromo si osservano rarissimi casi di divergenza solo per elettrodi a diametro inferiore. Pertanto in base ai soli valori del silicio, abbiamo suddivise le terne dei dati ottenuti in tre gruppi a seconda del valore in eccesso o in difetto degli scarti stessi ed abbiamo osservato la struttura micrografica per i casi a nostro avviso più rappresentativi.

Essendo troppo lungo riportare qnì tutti i dati ricavati in queste analisi abbiamo trascritto nella tabella N.° 3 alcune terne di dati per ciascun gruppo, terne che illustrano i seguenti comportamenti:

1, 2, 3. Costanza di dati spettrografici e buon accordo con l'analisi chimica.

4, 5, 6, 7. Scarto notevole per i dati relativi agli elettrodi a diametro inferiore. Buon accordo con l'analisi chimica per i dati relativi al Ø 7 e 10.

8, 9, 10. Tenore inferiore di silicio con elettrodi a Ø inferiore. Mancanza quasi assoluta di accordo con l'analisi chimica.

Le conferme per via umida sono state fatte su materiale prelevato mediante trapanatura dalle materozze del provino spettrografico, mediante tornitura dagli elettrodi stessi e in alcuni casi, in tabella contrassegnati con asterisco, mediante frantumazione dell'elettrodo con il mortaio di Abich.

Dall'esame micrografico dei campioni elencati risulta quanto segue:

1. *Ghisa GC fusione del 6/3 — Provino N.° 1*

Ø 10. Centro nettamente perlitico. Inizio di reticolo ledeburitico ai bordi. La pulitura alla mola e la tornitura del provino eliminano completamente la zona ledeburitica (Fig. 1).

Ø 7. Centro perlitico con reticolo di ledeburite appena accennato in alcuni punti. Bordo ledeburitico (Fig. 2).

Ø 4. Ledeburite a chiazze di perlite al centro (Fig. 3).

2. *Ghisa I fusione del 23/3 — Provino N.° 15*

Ø 10. Chiazze di perlite in ledeburite (Fig. 4).

Ø 7. Chiazze di perlite in ledeburite (Fig. 5).

Ø 4. Struttura ledeburitica (Fig. 6).

3. *Ghisa GC fusione del 10/4 — Provino N.° 16*

Ø 10. Struttura completamente perlitica (Fig. 7).

Ø 7. Centro perlitico e ledeburite ai bordi (Fig. 8).

Ø 4. Struttura perlitica con reticolo di ledeburite più accentuato ai bordi (Fig. 9).

4. *Ghisa I fusione del 7/3 — Provino N.° 4*

Ø 10. Struttura perlitica al centro, al bordo ledeburite.

Ø 7. Centro perlitico con reticolo di ledeburite. Ledeburite ai bordi.

Ø 4. Chiazze di perlite in ledeburite.

5. *Ghisa I — fusione del 16/3 — Provino N.° 6*

Ø 10. Centro grigio con reticolo di ledeburite. Prevalenza di ledeburite ai bordi.

Ø 7. Chiazze abbondanti di perlite in ledeburite. Bordi ledeburitici.

Ø 4. Rare chiazze di perlite su ledeburite.

6. *Ghisa GC fusione del 9/4 — Provino N.° 8*

Ø 10. Macchie di perlite in ledeburite preponderante.

Ø 7. Struttura quasi completamente ledeburitica.

Ø 4. Ledeburite.

7. *Ghisa GC — fusione del 22/3 — Provino N.° 7*

Ø 10. Centro grigio, ai bordi ledeburite (Fig. 10).

Ø 7. Al centro chiazze di perlite su ledeburite. Ai bordi prevalenza di ledeburite (Fig. 11).

Ø 4. Piccole chiazze di perlite su ledeburite (Fig. 12).

VOL
5
1952/

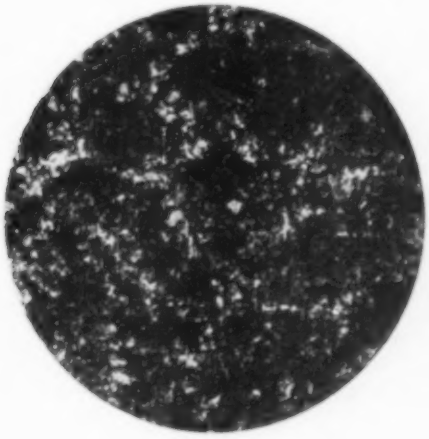


Fig. 7.

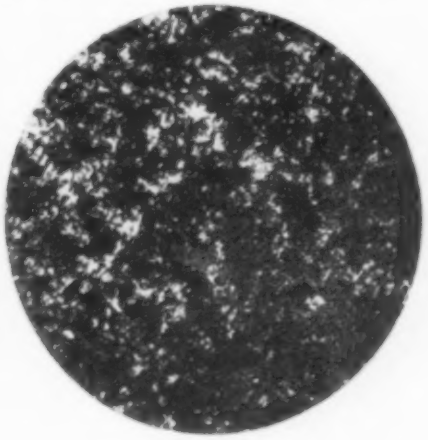


Fig. 8.

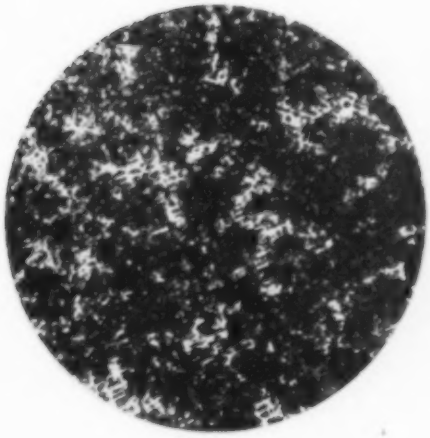


Fig. 9.

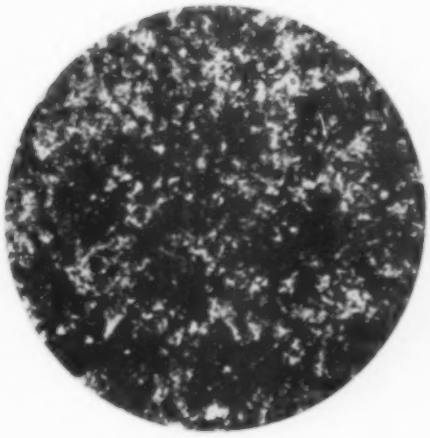


Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.

8. *Ghisa GC fusione del 17/4 — Provino N.° 10*
   - Ø 10. Chiazze di perlite su ledeburite.
   - Ø 7. Chiazze rare di perlite su ledeburite.
   - Ø 4. Struttura quasi completamente ledeburitica

9. *Ghisa GC fusione del 23/4 — Provino N.° 11*
   - Ø 10. Struttura perlitica.
   - Ø 7. Struttura perlitica.
   - Ø 4. Chiazze di perlite in ledeburite.

10. *Ghisa GC — fusione del 9/5 — Provino N.° 12*
    - Ø 10. Struttura perlitica (Fig. 13).
    - Ø 7. Struttura perlitica con reticolo accennato di ledeburite (Fig. 14).
    - Ø 4. Struttura completamente ledeburitica (Fig. 15).

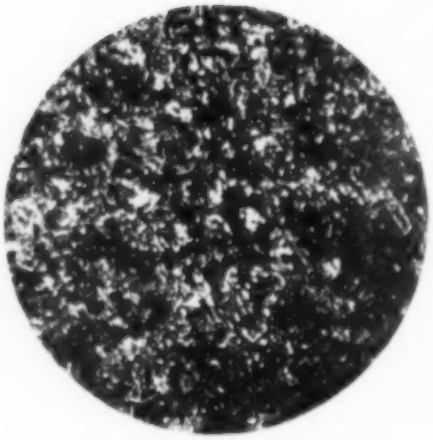


Fig. 13.

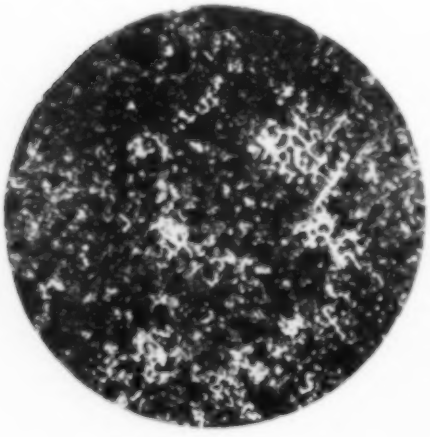


Fig. 14.

Fig. 15.

Confrontando i dati analitici con i risultati dell'esame micrografico si può constatare che:

(a) La struttura perlitica è, in linea di massima la struttura ideale per ottenere buone condizioni di eccitamente. Nei casi 1, 2, 4, 5, 7, 8 infatti, l'accordo tra i dati spettrografici e i dati chimici viene raggiunto unicamente con elettrodi a grana grigia; detto accordo viene a mancare quando la struttura è in prevalenza ledeburitica anche nel diametro massimo.

(b) In alcuni casi (2 e 6 per esempio) si sono ottenuti buoni risultati pur operando con provini prevalentemente ledeburitici, però nelle analisi ripetute in un secondo tempo (tabella N.° 4) questi dati non hanno avuto conferma.

(c) In altri casi (9 e 10) nessun valore spettrografico è in buon accordo con i dati ottenuti per via umida sebbene l'esame micrografico riveli per il diametro medio e massimo una struttura perlitica. Ripetendo le analisi si sono ottenuti dei valori di riconferma abbastanza buoni ma sempre in disaccordo con i valori chimici.

La tabella N.° 4 riporta i dati di analisi relativi ai casi 2, 6, 9, 10.

Pur derivando da una serie non trascurabile di analisi (~190 determinazioni per il solo silicio, 52 terne di elettrodi di 4, 7, 10 mm) le conclusioni tratte da questo confronto risolvono solo in parte il problema che ci eravamo posti.

Dalle prove fatte risulta chiaramente dimostrata l'impossibilità di eseguire una buona analisi spettrale operando su materiale a struttura ledeburitica e usando come elettrodi tarati sia campioni a ghisa grigia che a ghisa bianca. Con questa struttura infatti, non è possibile ottenere che in rarissimi casi un buon scintillamento e di conseguenza i valori del silicio, elemento più di tutti gli altri sensibile alle condizioni di eccitamento, vengono di volta in volta a variare.

Tabella 4

N.° Provino	*N.° lastra*	*An. Spett. sul Ø 10*	*An. Chim. Ø 10*	*Struttura micrografica*
15 (I) fusione 23/3	101	1,73	1,73	Ledeburite
	267	1,66		
	268	1,70		
8 (GC) fusione 9/4	180	1,30	1,32	Ledeburite
	267	1,42		
	268	1,59		
11 (GC) fusione 23/4	141	1,56	1,45	Perlite
	267	1,56		
	268	1,59		
12 (GC) fusione 9/4	160	1,82	1,58	Perlite
	267	1,79		
	268	1,79		

Con la struttura perlitica si raggiungono nella maggioranza dei casi le condizioni normali di eccitamento e si ottengono di conseguenza dei dati in buon accordo con l'analisi chimica. A questo regolare comportamento si presentano però delle eccezioni non già nella costanza dei dati stessi, ma nel mancato accordo con i valori ottenuti per via umida.

Tali anomalie, che appunto per la loro particolarità di comportamento e per il loro carattere di estrema saltuarietà, non possono venire imputate a difetti del materiale sensibile, a nostro avviso potrebbero venir originate:

1. Dalla presenza in quantità più e meno grande di elementi la cui percentuale nei tipi di ghise da noi prese in esame non viene di solito valutata.
2. Dalle dimensioni del grano cristallino.
3. Dalle caratteristiche stesse della perlite.

E'noto infatti come le proprietà meccaniche della ghisa, in particolare la resistenza alla trazione (a parità di composizione chimica della provetta rispetto agli elementi che normalmente si determinano cioè C, Si, Mn, P, S) dipendano talvolta da elementi come il rame, cromo, nickel la cui presenza deriverebbe dalla eterogeneità del materiale in carica ed in particolare del rottame e provenienza più

disparata. Altra causa di grande variabilità, sempre per quanto riguarda la resistenza alla trazione, è collegata al sistema di condotta della colata ed in particolare alla disossidazione specie se ciò comporta una variazione della grossezza del grano.

Considerando quindi la notevole influenza che tali fattori esercitano sulle proprietà meccaniche del materiale, siamo portati a pensare che tale influenza venga estesa al campo dell'analisi spettrale portando ad una più o meno buona conducibilità al punto da causare dispersione nei risultati.

Quanto alle caratteristiche della struttura perlitica, sarebbe interessante il confronto di analisi eseguite in presenza di perlite lamellare più o meno risolta o di una struttura di perlite globulare.

E'nostro programma quello di approfondire in proposito con ulteriori studi.

Summary

Spectrochemical determinations of silicon in cast iron using a spark source and quartz spectrograph of medium dispersion are discussed, and a comparison made of the effect on spectro chemical results of the diameter of the cast electrodes. This is partially explained by variations in the microstructure of the cast rods; and a pearlitic structure is to be preferred.

VOL
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 87 to 96. Pergamon Press Ltd., London

Osservazioni sull'analisi spettrografica della ghisa

R. Berta e A. Palisca

Fiat. Torino

Scopo della presente relazione è di esporre delle osservazioni su certe anomalie nell'analisi spettrografica della ghisa; anomalie che furono riscontrate quando il nostro Laboratorio di Ricerche e Controlli iniziò il controllo sistematico delle fusioni di ghisa per via prevalentemente spettrografica.

Da tali osservazioni derivarono delle leggere modifiche al metodo d'analisi sino allora seguito. Inoltre furono fissate delle modalità per il prelievo e la preparazione dei provini, modalità che sortirono il loro effetto, tanto da portare l'analisi spettrografica della ghisa ad una precisione soddisfacente.

Modalità di analisi

Riferiamo qui appresso le modalità di analisi spettrografica della ghisa elaborate a suo tempo dal nostro Laboratorio Ricerche e Controlli:

Spettrografo a quarzo *Zeiss* Qu 24
Generatore *Feussner* da 220 V
Resistenza sul primario: 75 Ohm
Tensione sul secondario (a vuoto): ~12 kV
Induttanza: ~0,8 mH
Capacità: ~3000 pF
Immagine intermedia a fuoco: 2700 Å
Diaframma intermedio: 0
Diaframma di camera: 1/10
Fenditura: 0,02 mm
Prescintillamento: 2'
Posa: 1'30''—2' (a seconda della rapidità delle lastre, molto variabile da partita a partita)
Elettrodi: del materiale di analisi
Forma degli elettrodi: a punta emisferica di diam. 4 mm
Distanza degli elettrodi: 2 mm
Materiale sensibile: lastre fotomeccaniche *Ferrania* Ultra Contrasto Orto 80 HD
Linee per la fotometria:

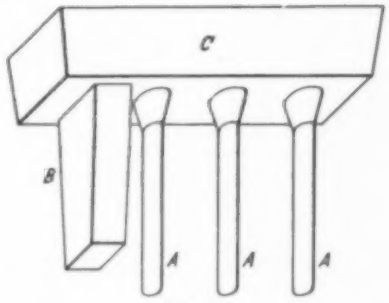


Fig. 1.

Si	Fe 2880—Si 2881	Cu	Fe 2253—Cu 2247
Mn	Fe 2926—Mn 2933	Cr	Fe 2675—Cr 2677
Ni	Fe 2307—Ni 2316	Mo	Fe 2880—Mo 2816

Elettrodi campione

Gli elettrodi campione erano stati preparati nel nostro Laboratorio in forno Tammann in crogiolo di grafite, e colati in forme di sabbia preventivamente riscaldate.

La forma del provino da cui si ricavavano gli elettrodi campione era quella di Fig. 1.

La composizione analizzata per via chimica era la seguente:

Tabella 1

Elettrodo N.°	C_t	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	Mo
1	3,65	3,20	1,65	0,31	1,60	0,07	0,11
2	3,80	1,20	0,91	0,58	1,05	0,14	0,40
3	3,79	1,95	0,58	0,10	0,44	0,31	0,18

Provini per l'analisi

I provini per l'analisi erano ricavati per tornitura dai getti o frammenti inviati in analisi. Le punte erano poi lavorate alla mola nella forma richiesta; gli elettrodi così preparati venivano preferibilmente ossidati mantenendoli per un paio di minuti alla temperatura di 1000° C, e raffreddandoli successivamente in acqua; la zona sottoposta alla scintilla era poi accuratamente pulita e lucidata su panno. Questa operazione serviva ad impedire che la scintilla risalisse sull'elettrodo, evitando così la dispersione dell'energia di scarica. Si era infatti osservato che i fotogrammi eseguiti con elettrodi ossidati presentavano un annerimento maggiore di quelli eseguiti con elettrodi non ossidati.

Risultati conseguiti

Onde rendere evidente la precisione e la costanza delle analisi ottenute con il metodo surriferito, facciamo seguire due tabelle riferentesi all'analisi eseguita su parecchie lastre, nelle condizioni sopra illustrate, di due ghise scelte a caso fra quelle inviateci in analisi.

Tabella 2. Provino N.° 2427

	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	Mo
Analisi chimica	2,42	0,70	1,03	1,47	0,07	tr.
Lastra 798	2,43	0,70	1,06	1,42	0,068	n. d.
816	2,42	0,69	1,06	1,46	0,068	n. d.
832	2,45	0,70	1,04	1,45	0,067	n. d.
834	2,41	0,69	1,05	1,40	0,068	n. d.
837	2,38	0,70	1,05	1,42	0,068	n. d.
842	2,30	0,70	1,04	1,41	0,068	n. d.
845	2,39	0,69	1,05	1,41	0,069	n. d.
847	2,38	0,70	1,04	1,47	0,068	n. d.
852	2,39	0,70	1,04	1,34	0,068	n. d.
857	2,35	0,70	1,04	1,42	0,068	n. d.
medie	2,39	0,697	1,047	1,42	0,068	
err. medio	0,03	0,004	0,007	0,024	0,0002	
err. quad. m.	1,7 %	0,7 %	0,8 %	2,6 %	0,2 %	

Poichè tali risultati erano ottenuti con l'esecuzione di un solo spettrogramma per campione (solo qualcuno dei dati è stato calcolato in base alla media dei risultati di due spettrogrammi), si rileva la bontà del metodo e la precisione delle analisi,

Tabella 3. Provino N.° 3963

	Si	Mn	Cu	Mo	Ni	Cr
Analisi chimica	1,75	0,83	0,27	0,28	tr.	tr.
Lastra 770	1,78	0,85	0,25	0,27	n. d.	n. d.
771	1,76	0,85	0,25	0,26	n. d.	n. d.
772	1,75	0,84	0,25	0,27	n. d.	n. d.
774	1,75	0,84	0,29	0,29	n. d.	n. d.
775	—	0,87	0,30	0,28	n. d.	n. d.
788	1,74	0,84	0,28	0,27	n. d.	n. d.
793	1,73	0,84	0,27	0,29	n. d.	n. d.
798	1,78	0,85	0,27	0,29	n. d.	n. d.
800	1,80	o,82	0,26	0,28	n. d.	n. d.
802	1,78	0,87	0,26	0,25	n. d.	n. d.
804	1,77	0,85	0,25	0,27	n. d.	n. d.
877	1,70	0,82	0,27	0,27	n. d.	n. d.
879	1,72	0,83	0,25	0,27	n. d.	n. d.
880	1,76	0,83	0,25	0,30	n. d.	n. d.
882	1,74	0,84	0,30	0,28	n. d.	n. d.
885	1,70	0,84	0,27	0,28	n. d.	n. d.
886	1,75	0,83	0,29	0,27	n. d.	n. d.
894	1,70	0,81	0,26	0,29	n. d.	n. d.
895	1,77	0,83	0,27	0,29	n. d.	n. d.
897	1,76	0,84	0,26	0,27	n. d.	n. d.
900	1,75	0,84	0,27	0,28	n. d.	n. d.
medie	1,746	0,84	0,269	0,277		
err. medio	0,025	0,011	0,011	0,01		
err. quad. m.	1,6 %	1,7 %	6,0 %	4,3 %		

che, ripetiamo, può essere ancora migliorata, volendo fare delle analisi di particolare importanza solo aumentando il numero degli spettrogrammi per campione.

A tale proposito si osserva che per ripetere una seconda volta l'analisi di una coppia di elettrodi già scintillati, è sufficiente ravvivare la superficie dell'elettrodo con carta smeriglio finissima e lucidarla poi sul panno.

Anomalie nell'analisi spettrografica del silicio nella ghisa

Tale era la situazione dell'analisi spettrografica della ghisa, quando la nostra fonderia richiese il controllo spettrografico sistematico delle fusioni di ghisa dei forni elettrici.

Si rese necessario perciò il controllo della composizione delle ghise nei forni di fusione ad arco, onde poterne fare le correzioni, ed in quelli di attesa ad induzione, onde controllare l'esattezza della composizione all'atto della colata.

Il servizio forni provvide ad inviare sistematicamente per l'analisi dei provini di ghisa colati in sabbia, della forma indicata in Fig. 2, in cui due delle tre bacchettine di diametro 4 mm servivano all'analisi spettrografica, mentre dal resto del getto si potevano ricavare i truccioli necessari per l'analisi chimica.

Tra i vari elementi normalmente analizzati nella ghisa è particolarmente interessante il silicio, principale agente grafitizzante della ghisa; ed appunto nella determinazione di questo elemento cominciarono a manifestarsi delle anomalie.

Infatti alcune analisi chimiche eseguite saltuariamente per controllo rivelarono talvolta delle divergenze purtroppo rilevanti dalle corrispondenti analisi spettrografiche, divergenze che non erano da imputarsi ad errore di esecuzione. Finchè il tenore di silicio si manteneva intorno all' 1,7—2 %, gli scarti fra le due analisi erano esigui benchè anche qui talvolta si notassero delle differenze; si notavano invece degli scarti notevoli fuori di questo intervallo.

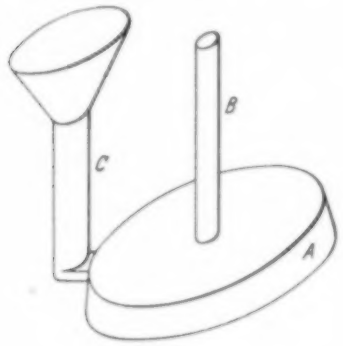


Fig. 2.

Tabella 4

Provino N.°	Si %	
	Analisi chimica	*Analisi spettrografica*
309	1,20	1,41
710	1,03	1,40
1010	1,36	1,58
1200	2,29	1,94
2913	2,20	2,04
2919	2,30	1,98
3116	1,79	1,75
3195	1,82	1,64

Diamo di seguito alcuni valori osservati nelle analisi di confronto di questo periodo (Tabella 4).

Si nota che mentre per i tenori inferiori i dati chimici erano inferiori a quelli spettrografici, succedeva il contrario per quelli superiori; si poteva pertanto presumere che i valori del silicio negli elettrodi campione (le cui analisi erano state più volte ripetute e da più laboratori), si ponevano su una curva di taratura la cui inclinazione differiva da quella corretta. Purtroppo però gli scarti erano così irregolari che non si riusciva ad afferrare il punto d'incontro delle due curve, né la differenza d'inclinazione.

Poniamo qui in evidenza le differenze sostanziali tra gli elettrodi campione e quelli da analizzare:

	Elettrodi campione	*Elettrodi da analizzare*
Modo di produzione . .	Crogiolo di grafite in forno Tammann	Forno elettrico
Tenore di carbonio . . .	3,6—3,8 %	3,1—3,4 %

Osservazioni

Dallo studio di queste anomalie risultarono delle osservazioni interessanti:

a) Gli elettrodi campione producevano generalmente sulla lastra annerimenti più intensi di quelli degli elettrodi da analizzare.

b) La regolarizzazione della scintilla con elettrodi non ossidati avveniva dopo 20—40″ per gli elettrodi campione; dopo 90—180″ per gli altri. S'intende regolarizzata la scintilla quando questa scocca con continuità fra i due punti più vicini degli elettrodi, senza risalirne le pareti laterali.

c) Negli elettrodi da analizzare i tempi di regolarizzazione della scintilla erano più brevi quando la grana di rottura degli elettrodi rivelava una ghisa grigia, più lunghi con ghisa bianca o trotata. Perciò il prescintillamento di 2', sufficiente per la regolarizzazione della scintilla nelle ghise grigie era il più delle volte insufficiente per le altre. Di conseguenza gli scarti fra i valori di analisi eseguiti in doppio su ghise grigie erano generalmente minori di quelli tra i valori di analisi in doppio effettuate su ghise bianche. Si fa rilevare che gli elettrodi campione presentavano tutti grana grigia.

d) Si notava generalmente una grana di rottura grigia con tenore di carbonio e silicio più alti, e viceversa.

e) Si notava un forte riscaldamento degli elettrodi di ghisa bianca tanto da rendere necessario l'uso delle pinze per afferrarli alla fine della presa, ciò che non avveniva per la ghisa grigia.

f) Sottoponendo le provette fuse in forno elettrico ad una rifusione in forno Tammann il tenore di silicio rilevato spettrograficamente si avvicinava sensibilmente a quello chimico. Si fa notare incidentalmente che contrariamente a quanto si poteva attendere da una rifusione di ghisa in crogiolo di grafite, non si aveva apprezzabile aumento del tenore di carbonio (0,03 fino a 0,05 %). Inoltre ricavando per via meccanica una coppia di elettrodi dalla materozza, il valore spettrografico del silicio era praticamente coincidente con quello chimico. Citiamo un esempio molto significativo di quanto sopra detto riportando le analisi di un provino in cui le determinazioni chimica e spettrografica avevano trovato inizialmente dei valori molto differenti:

Provino N.° 6156	*Analisi chimica*	*Analisi spettrografica*
Elettrodi ricavati dalle bacchette	2,44	2,01
Elettrodi ricavati dalla materozza	2,44	2,40
Provino rifuso — elettrodi ricavati dalle bacchette	2,42	2,25

Ciò spiega fra l'altro la precisione delle analisi riportate nelle tabella N.° 2 e 3 e di tutte quelle dello stesso periodo, dato che allora i provini erano ricavati direttamente dai getti per lavorazione meccanica.

Deduzioni

Sulla scorta di queste osservazioni si poterono dedurre i seguenti insegnamenti:

a) Non si possono effettuare delle analisi spettrografiche di ghise grigie e ghise bianche, usando per ambedue indifferentemente la stessa serie di elettrodi campione. É nostra opinione che ciò sia dovuto in minima parte ad un diverso comportamento del silicio rispetto all'emissione spettrale nei due casi; ma che piuttosto si debba imputare il fenomeno alla differente conducibilità elettrca delle fasi cementite e grafite, per cui si spiega anche la differente produzione di calore per effetto Joule. Ne deriva che per la diminuita energia di scarica certe prese risultano meno annerite; è quindi da discutere l'opportunità di tarare il silicio di quelle prese su una curva costruita con degli annerimenti base diversi. Questa ipotesi trova conferma nel fatto ben noto che si hanno differenti inclinazioni delle rette di taratura di un elemento anche usando nella fotometria zone differentemente filtrate delle linee spettrali d'analisi e quindi con densità molto diverse. Facciamo inoltre notare che già in altre analisi (bronzi, metalli antifrizione, ecc.) il nostro Laboratorio scarta di proposito le prese con densità della linea base molto discostantisi dalla media. Per confermare esaurientemente tale ipotesi o meno, sarebbe interessante poter eseguire delle prese in cui non fosse eguale il tempo di posa, ma la quantità totale di luce emessa da una certa linea di controllo; ciò che del resto già si effettua negli spettrografi a lettura diretta.

b) É oltremodo importante osservare la grana di rottura del particolare destinato all'analisi. In caso di provini colati nella forma già adatta per l'analisi spettrografica sarà opportuno

curarne la colata in modo da non generare nel provino delle zone temprate. Perciò le forme andranno asciugate e riscaldate, e la ghisa non dovrà essere ossidata o gasata. Inoltre siccome zone di ghisa dura o bianca si possono avere in sezioni di getto relativamente sottili, sarà conveniente ricavare gli elettrodi da parti massiccie, o, nel caso di provini colati, la superficie destinata allo scintillamento sarà presa in un punto il più vicino possibile alla materozza.

Ricerca di un altro sistema di analisi

In conseguenza di quanto detto sopra, si tentò un miglioramento dell'analisi spettrografica del silicio per due vie diverse.

Quella immediata consistè nell'usare come elettrodi campione per l'analisi del silicio, tre coppie di provini scelte con adatto criterio fra quelli inviati in analisi dalla fonderia, in cui il silicio era stato tarato per via chimica. Per i rimanenti elementi in cui non si avevano fortunatamente analoghe anomalie, serviva con soddisfazione la serie di elettrodi campione già citata.

Tabella 5

Provino N.°	*Analisi chimica*	*Analisi spettrografica*
3503	2,37	2,38
3548	2,25	2,25
3559	2,25	2,15
3570	2,30	2,33
3573	1,86	1,88
3636	1,84	1,78
3771	2,24	2,01
3780	1,28	1,18
3830	2,18	1,97
3973	2,21	2,25
3974	1,87	1,71
4036	2,26	2,19

I risultati furono decisamente migliori; riportiamo in una tabella tutte le analisi di confronto eseguite nel periodo di una settimana.

Con questo sistema però, ciò che del resto anche la tabella fa notare, si alternavano delle serie di risultati buoni, con delle serie di meno buoni. Ciò si deve al fatto che, forse per eterogeneità di struttura dei provini usati come campione, presentanti ad altezze diverse delle grane di rottura ben differenti, mentre per un certo numero di lastre i punti di taratura ricavati dai tre campioni per il silicio avevano dei valori costanti e ben disposti su di una retta, ad un certo punto, probabilmente per il continuo rinnovo delle punte, ciò non avveniva più, derivandone un'indeterminatezza nell'analisi. Tale fatto portava ad un frequente rinnovo dei provini usati come campioni, con evidente laboriosità di analisi, affidata in gran parte al buon senso dell'analista più che alla bontà del sistema.

Contemporaneamente si cercò una soluzione stabile del problema, attraverso una modifica del sistema di analisi.

Poichè la variazione delle condizioni di eccitazione della scintilla non diede alcun miglioramento apprezzabile*, si rivolse l'attenzione alla forma del provino di analisi. Basandosi su ciò che altri sperimentatori avevano fatto, si provarono ad usare dei dischi piani colati come a Fig. 3, sia in sabbia che in conchiglia la cui superficie pulita e spianata fu fatta scintillare con varii controelettrodi: grafite, ferro Armco, rame, alluminio, e lo stesso materiale di analisi ricavato dal montantino B (Fig. 3) del getto. In nessun caso, come del resto è stato rilevato da altri†, si ebbero dei risultati di costanza paragonabili a quelli ottenuti con il sistema già

* Venne sperimentato anche il circuito con induttanza zero, come consigliato dal Dott. Hasler della *A.R.L.*, da noi interpellato sulla questione.

† Coheur — Congrés du G.A.M.S. — Juin 1948.

usato; inoltre le rette di tarature diventavano eccessivamente ripide. Queste due ragioni fecero troncare le esperienze in tale direzione, senza indagare ulteriormente se il silicio presentava o meno le stesse anomalie.

Ulteriori prove si condussero aumentando il diametro delle bacchette donde si ricavavano gli elettrodi, da 4 a 8 mm. L'effetto sulla struttura dei provini fu ottimo; infatti, a meno che i tenori di silicio e di carbonio non fossero eccessivamente bassi, i provini nella zona di rottura si rivelarono generalmente grigi. In linea di massima una composizione normale delle ghise attualmente prodotte nella nostra Fonderia è sufficiente per ottenere dei provini d'analisi con una grana soddisfacente. Ripetiamo che è importante curare la colata del provino per l'analisi, nel senso di non usare della ghisa gasata od ossidata, né di colare il metallo in forme fredde od umide.

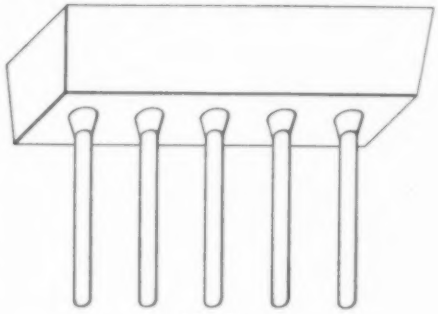


Fig. 3.

Un altro vantaggio dell'adozione dei provini da 8 mm fu che questi, essendo meno duri, poterono venire lavorati al tornio, ottenendo una migliore uniformità delle punte, che prima, lavorate a mano alla mola, non potevano evidentemente riuscire tutte uguali. Inoltre fu possibile abolire l'ossidazione dei provini, dato che in ogni caso la regolarizzazione della scintilla avveniva dopo pochi secondi. Si trovò necessario però conservare la lucidatura delle punte dopo la tornitura, onde mettere in evidenza delle eventuali scorie, pelli o soffiature che avrebbero alterato i valori di analisi.

Anche spettrograficamente i risultati furono buoni; la costanza e la riproducibilità dei risultati fu anche migliore che con le punte da 4 mm. Fu preparata nel forno Tammann una nuova serie di elettrodi campione, anche di 8 mm di diametro, in cui con particolari accorgimenti si ottenne un tenore di carbonio circa uguale a quello dei provini da analizzare (3,2—3,3 %). L'analisi completa di tali campioni è la seguente:

Tabella 6

Elettrodo N.°.	C_t	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	Mo
4	3,23	1,55	1,35	1,00	0,73	0,15	0,25
5	3,27	2,15	0,84	0,30	0,48	0,20	0,58
6	3,26	2,65	0,50	1,50	0,98	0,06	0,13

Pur essendo di diversa provenienza, elettrodi campione ed elettrodi da analizzare, sono soddisfacentemente confrontabili nell'analisi del silicio, purchè, ripetiamo, la grana di rottura delle bacchette sia grigia.

Attuale sistema di analisi

In conseguenza dei risultati ottenuti nelle prove preliminari è stata adottata nell'analisi corrente la modifica del diametro dei provini, ferme restando tutte le altre condizioni esposte a pag. 1. Perciò attualmente la forma del provino, che serve

contemporaneamente per l'analisi del carbonio e per l'analisi spettrografica, è stata modificata rispetto a quella della Fig. 2 portando il numero delle bacchette elettrodi a 4, di diametro 8 mm.

Per sicurezza inoltre, oltre agli elettrodi campione si usano saltuariamente per la costruzione della retta di taratura del silicio una o due coppie di elettrodi, scelti fra quelli inviati in analisi, in cui sia stato analizzato il silicio per via chimica.

Le prese di analisi vengono sempre eseguite in doppio, utilizzando perciò tutte e quattro le bacchette del provino inviato dalla fonderia.

Facciamo seguire due tabelle, delle quali la prima riporta i valori del silicio di un elettrodo di confronto, letti sulla curva di taratura costruita per un certo numero di lastre, usando i tre elettrodi campione; la seconda da il confronto fra analisi chimiche e spettrografiche in un certo periodo ti tempo.

Tabella 7

Lastra *N.°* .	894	915	922	926	931	938	944	945
An. spett. .	2,08	2,14	2,11	2,13	2,05	2,10	2,11	2,12
Lastra *N.°* .	948	956	958	962	965	967	media 2,10	
An. spett. .	2,09	2,08	2,07	2,11	2,12	2,10		

L'analisi chimica aveva dato : Si 2,12 %.

Tabella 8

Prov. N.°	*Analisi*		*Errore perc.*	*Prov. N.°*	*Analisi*		*Errore perc.*
	chim.	*spett.*			*chim.*	*spett.*	
7613	2,06	2,05	0,49	8225	2,31	2,26	2,16
7786	2,17	2,15	0,92	8369	2,38	2,36	0,84
7788	2,02	1,96	3,05	8485	2,09	2,09	—
7853	2,12	2,10	0,95	8602	2,41	2,35	2,49
7858	2,16	2,20	1,85	8737	2,13	2,07	2,81
7862	1,71	1,72	0,58	8806	2,05	2,08	1,46
7923	2,02	1,97	2,47	8891	2,08	2,05	1,44
8033	1,86	1,83	2,69	8936	2,03	2,05	0,98
8093	2,44	2,36	3,27	8999	2,24	2,23	0,45
8155	2,19	2,11	3,65	9107	2,54	2,50	1,57

L'errore quadratico medio, calcolato sugli errori percentuali è del 2,05 %.

Metodo semirapido di analisi

Negli ultimi tempi, vista la buona costanza dei valori dei rapporti fotometrici degli elettrodi campione in lastre differenti dello stesso numero di emulsione, si è adottato un sistema di costruzione delle rette di taratura, che è da definirsi misto fra quello cosidetto del „campione interno" e quello dei tre „campioni esterni".

Dalla costruzione di un numero molto grande di rette di taratura per i vari elementi di analisi si è calcolato per ogni elemento il valore C_0, cioè la media dei valori della concentrazione per cui $\Delta S = 0$ (rapporto fotometrico = ad 1) e si è considerato il punto così definito: rapporto fotometrico = 1, concentrazione = C_0, come punto fisso.

VOL 5 1952/

Per la costruzione delle rette di taratura nelle lastre successive, sarà sufficiente la presa di uno solo degli elettrodi campione, possibilmente di quello il cui ΔS per i singoli elementi sia il più possibile distante dal valore $\Delta S = 0$. Tale valore ΔS con il valore della corrispondente concentrazione definiranno il secondo punto per cui far passare la retta di taratura.

Questo sistema di taratura si è dimostrato esatto, sia confrontando i valori delle determinazioni così ottenute con le corrispondenti tratte da rette di taratura costruite con 5 elettrodi campione, sia confrontandoli con dei valori di analisi chimica. Per tale regione viene al presente correntemente usato da noi nell'analisi delle ghise.

Il vantaggio conseguito con la presa di un solo elettrodo campione è resa evidente dalla considerazione che per la presa di ogni coppia di elettrodi sono necessari 4'30", per cui, tenendo presente che il numero di lastre per l'analisi della ghisa è di circa otto al giorno, si possono così risparmiare all'incirca 144'. Inoltre con il numero degli elettrodi campione così ridotto, ove il Servizio Forni abbia particolare urgenza, si riesce ad eseguire l'analisi completa ed in doppio di una colata in circa 30', senza diminuirne la precisione.

Si possono infatti calcolare i seguenti tempi:

Presa di un elettrodo campione (contemporaneamente vengono preparati gli elettrodi del provino da analizzare)	4'30"
Presa in doppio del provino di analisi	9'
Operazioni di sviluppo, fissaggio, lavaggio ed asciugatura della lastra	12'30"
Fotometria a calcoli	4'
In totale	30'

VOL. 5 62/53

Conclusioni

Dopo oltre un anno di lavoro sperimentale e di controllo sistematico delle fusioni di ghisa dei forni elettrici e della conseguente esperienza fatta, si può affermare che l'analisi spettrografica della ghisa, con particolare riferimento alla determinazione del silicio, è ottenibile con dei risultati soddisfacenti. Però appunto per la determinazione del silicio occorrerà tener presente la possibilità di anomalie; anomalie che nella presente relazione si è cercato di mettere in evidenza, traendone degli insegnamenti che hanno consentito la messa a punto su basi pratiche e correnti della determinazione di questo elemento.

Crediamo utile qui di seguito ripetere in breve le osservazioni principali fatte nel corso della relazione e le norme che si ritengono indispensabili per ottenere una buona analisi:

a) Con lo spettrografo Qu 24 alimentato dal generatore Feussner i migliori risultati sono ottenibili scintillando elettrodo e controelettrodo dello stesso materiale.

b) Ghisa bianca e ghisa grigia non sono confrontabili con la stessa serie di elettrodi campione.

c) Per i provini ottenuti direttamente per colata è consigliabile un diametro non inferiore ad 8 mm.

d) La preparazione dei provini per l'analisi va curata in modo particolare, come è stato ampiamente descritto nella relazione.

e) E consigliabile eseguire le analisi in doppio e possibilmente su due coppie di elettrodi, ottenendo così lo scintillamento su quattro zone differenti.

f) Nella lettura fotometrica le prese con densità della linea base discostantesi dalle medie, non vanno prese in considerazione.

Si può concludere pertanto la nostra esposizione affermando che con l'osservazione delle norme surriferite, oltre ai comuni accorgimenti propri all'analisi spettrografica, si potranno ottenere, come è evidente dalle Tabelle 7 e 8, delle determinazioni spettrografiche del silicio nella ghisa con un errore quadratico medio di circa il 2%, con delle punte massime di errore non superiori al 4%.

Per gli altri elementi analizzati: Mn, Ni, Cu, Cr, Mo, non si hanno osservazioni da fare, essendo valide per essi le Tabelle 2 e 3.

Summary

In routine spectrochemical analysis of cast iron for foundry control a spark source and spectrograph of medium dispersion were used. Difficulties were met with in obtaining accurate results for silicon, these were eliminated by improving the method of casting and preparing the samples; the best results were obtained with two cast pencils of the sample and not with a disc and counter-electrode. The standard deviation of the precision of replicate analyses is below 2% for Si and Mn, about 5% for Cu, Mo and other elements. The mean differences between chemical and spectrographic analysis are also discussed.

VOL
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 97 to 113. Pergamon Press Ltd., London

L'impiego dell'analisi spettrochimica a lettura diretta per mezzo del quantometro nel controllo della produzione degli acciai speciali

LINO BENUSSI e ALESSANDRO CAROLI

Nazionale „Cogne" S.p. A., Laboratorio Chimico

Nel presente articolo riassumiamo alcuni capitoli della memoria da noi presentata ai Colloqui Internazionali di Spettrochimica tenutisi a Venezia dal 14 al 16 settembre 1951, segnalando al lettore che, per esigenze di spazio, di proposito abbiamo evitato di fare cenno ad argomenti, quali la calibrazione, ecc., che più specificatamente sono trattati rispettivamente dal sig. Dr. A. GIAVINO nella memoria:

„Alcuni aspetti della taratura dei quantometri"

e dai sigg. Dri. L. BARTOLI e C. BECCHIO nella memoria:

„Principali cause di errore nelle determinazioni analitiche eseguite col quantometro *A.R.L.*"

Premessa

Riteniamo opportuno sottolineare l'importanza della scelta delle classi nelle quali è conveniente raggruppare gli acciai che si desiderano controllare col quantometro e del numero di canali necessario ad ogni classe, in relazione al lavoro che si intende svolgere. Se si desidera impiegare l'apparecchio per il controllo dei prodotti finiti, la distinzione fra classe e classe si potrà subordinare ai differenti tipi di acciaio che si producono e raggruppare, ad esempio, gli acciai comuni, gli inossidabili ed i rapidi; se invece si desidera controllare esclusivamente la marcia dei forni, sarà preferibile considerare, per la suddivisione dei campioni in classi, gli elementi presenti nel bagno fuso e le rispettive concentrazioni, che più frequentemente si riscontrano nelle varie fasi che interessano.

Relativamente ai canali di cui dovrà disporre il quantometro, potrà risultare conveniente che ogni classe abbia tutti i suoi canali indipendenti, ed anche che ne abbia qualcuno in comune con altre, a seconda della rapidità di lavoro che si intende raggiungere. Infatti, se il quantometro dovrà controllare prodotti finiti, lavoro che si può compiere senza limitazioni di tempo, qualche canale degli elementi le cui concentrazioni non differiscono molto da classe a classe, ad esempio quello del silicio o del manganese, ecc., potrà servire per dosare tutte le concentrazioni che di quel dato elemento si riscontrano nelle varie classi, purchè il canale venga ricalibrato con gli standards della classe che interessa in quel dato momento.

In questo caso, per svolgere il lavoro, risulterà opportuno raggruppare tutti i campioni di classifica di una data classe per analizzarli successivamente, dopo calibrazione dei canali con gli standards della classe considerata; così per tutte le altre classi, variando calibrazione per ogni gruppo di campioni. Però, tale pratica non risulta comoda nel controllo di marcia dei forni perchè obbliga a ricalibrare frequentemente l'apparecchio, mentre è indispensabile che l'operatore possa eseguire rapidamente analisi di classi diverse che si presentino nelle più disparate successioni, il che è possibile evitando le ricalibrazioni al momento delle analisi, ossia disponendo

di tutti i canali necessari ad ogni classe già precedentemente calibrati e pronti per l'analisi.

Per stabilire i più adatti intervalli di concentrazione degli elementi di ogni classe sarà opportuno riferirsi ad una statistica delle loro percentuali più frequenti e considerare anche le combinazioni che ne derivano.

Da quanto è stato brevemente esposto risulta che per differenziare razionalmente le classi e per stabilire i più adatti intervalli di concentrazione bisogna conciliare opportunamente vari fattori che dipendono: dai tipi di acciaio più frequenti; dal lavoro che si intende svolgere; dalle esigenze dell'Acciaieria; dalla quantità di lavoro giornaliero e dalla precisione che si desidera raggiungere.

I suddetti elementi sono indispensabili alla Casa costruttrice per scegliere le linee spettrali più adatte e per studiare la disposizione più razionale dei canali.

1. Standards

Poichè l'apparecchio viene regolato per mezzo di standards, il buon rendimento del quantometro dipende in gran parte dalla qualità degli standards che si impiegano per le calibrazioni e per tracciare le curve di lavoro. Gli standards debbono perciò possedere i seguenti requisiti:

(a) tutti gli standards di una determinata classe debbono avere lo stesso tenore di ferro e tenori scalari di ogni altro elemento della classe compresi negli intervalli di concentrazione della classe stessa. Nella serie di standards considerata la somma delle percentuali degli elementi di lega deve quindi essere costante;

(b) per poter tracciare curve di lavoro perfette mediante punti uniformemente distanziati è necessario che le percentuali dei vari elementi di lega siano scalarmente intervallate da standard a standard della stessa classe. Per ogni classe occorre una serie di almeno 6—7 standards;

(c) gli standards debbono essere omogenei, privi di difetti e rispecchiare il più fedelmente possibile lo stato dei materiali al cui controllo dovranno servire.

Particolare attenzione va rivolta alle coppie di standards di calibrazione, dalla cui qualità dipende in gran parte l'uniformità dei risultati.

Poichè per i sopraesposti motivi riesce difficile trovare standards adatti tra i campioni che abitualmente si analizzano, così com'è difficile che gli standards del mercato rispondano alle proprie particolari esigenze, può talvolta risultare necessario fabbricarli espressamente: cosa dispendiosa e non facile.

Per preparare le serie di standards che ci occorrevano abbiamo dovuto fabbricare diverse colate speciali di acciaio servendoci di un forno ad induzione da 150 kg, dal quale abbiamo prelevato, ad intervalli regolari, poco prima di colare, vari campioni, per poter scegliere fra questi i più adatti per omogeneità e composizione.

Per mezzo del quantometro stesso abbiamo controllato l'omogeneità dei campioni in oggetto, mediante scariche successive su tutta la superficie. In tale modo abbiamo ottenuto degli standards sufficientemente omogenei come risulta dalle deviazioni medie delle letture riscontrate con scariche eseguite alla periferia ed al centro della superficie, riportate nella Tabella 1.

Tabella 1. Deviazioni percentuali aritmetiche medie delle letture riscontrate su alcuni standards da noi fabbricati

Lingottino	*N.° scariche*	*Deviazioni aritmetiche medie %*				
		Mn	Si	Cr	Ni	Mo
1	9	± 2,3	± 4,55	± 1,89	± 0,76	± 5,15
4	12	± 1,66	± 5,02	± 2,4	± 1,17	± 3,71
7	12	± 0,00	± 1,72	± 3,71	± 0,88	± 1,54
8	17	± 1,84	± 3,63	± 1,82	—	± 2,16
9	18	± 1,53	± 1,77	± 1,74	—	± 2,80
10	13	± 1,71	± 3,36	± 1,87	—	± 1,82
11	12	± 2,14	± 2,82	± 1,62	± 0,45	± 7,34
12	14	± 1,02	± 1,90	± 0,90	± 0,76	± 1,50

2. *Cause di errore*

Sull' esattezza dei risultati possono influire i seguenti fattori:

(a) *Fattori dipendenti da cause spettrali.* — Essi risentono del tipo di scarica, della forma degli elettrodi, del buon funzionamento della sorgente (che può influire sulla uniformità della scarica), della linea spettrale impiegata più o meno adatta all'analisi o al tipo di eccitazione. Per ridurne al minimo l'influenza si devono curare la manutenzione della sorgente e la messa in posizione dell'elettrodo e scegliere opportunamente il tipo di scarica, come verrà precisato in seguito.

(b) *Fattori dipendenti dal quantometro e dalla registrazione.* — Se il quantometro è in perfetto ordine, sono trascurabili rispetto agli altri, come si può constatare con prove di riproducibilità che si eseguono con la „lampadina di prova". Per ridurne al minimo l'influenza bisogna sorvegliare continuamente il buon funzionamento dell'apparecchio, eseguire perfettamente la manutenzione e disporre dell'aria condizionata.

(c) *Imperfetta omogeneità degli standards di calibrazione.* — Se ne riduce l'influenza eseguendo in doppio la calibrazione e prendendo per base la media di due coppie di scariche.

(d) *Poca omogeneità, imperfezioni ed effetti di struttura nei campioni d'analisi.* — Influiscono più di ogni altro fattore sull'esattezza dei risultati, specialmente se si analizzano provini per il controllo rapido della marcia dei forni, dato che tali campioni risentono anche della fase in cui si trova il bagno fuso (ossidazione, carburazione, ecc.).

(e) *Instabilità della calibrazione.* — La calibrazione dell'apparecchio non rimane stabile per molto tempo, ma subisce lievi variazioni che corrispondono, da un punto di vista grafico, a spostamenti delle curve di lavoro. Tali variazioni sono irregolari e dipendono da impianto a impianto e da periodo a periodo. Nella Tabella 2 riportiamo esempi di stabilità della calibrazione in un ambiente non termicamente regolato.

(f) *Variazioni della posizione delle feritoie secondarie rispetto alle linee spettrali.* — Esse dipendono principalmente dalla incostanza della temperatura dell'ambiente. Mediante il „Sistema Monitor" è però agevole controllare continuamente la posizione delle feritoie. Nella Tabella 3 sono riportati alcuni risultati riscontrati con feritoie

Tabella 2. Variazioni della calibrazione e della posizione delle feritoie secondarie

Spostamenti delle feritoie		*Valori della calibrazione*									
		Si		Mn		Cr		Ni		Mo	
1° q.	*2° q.*	*14*	*78*	*28*	*84*	*17*	*82*	*83*	*17*	*28*	*88*
					Valori della calibrazione dopo 1 ora						
+1/5	+1/5	18	83	28	84	18	83	86	17	28	88
0	0	12	80	28	84	16	80	81	16	25	85
					Valori della calibrazione dopo 2 ore						
0	+1/5	13	83	28	86	17	83	85	17	26	88
—1/5	—1/5	13	76	28	83	17	80	80	17	27	82
0	0	16	79	29	84	17	82	83	17	28	92
—3/5	0	9	70	28	83	17	80	84	14	27	88
+1/5	+1/5	13	79	30	86	17	84	84	17	28	92
—2/5	—2/5	18	84	28	83	19	83	86	18	29	92
—2/5	0	13	75	28	84	17	81	82	16	27	86
—1/5	0	20	74	30	84	19	85	87	18	29	86
—1/5	0	11	72	28	84	17	80	83	17	27	86
—1/5	—1/5	9	75	27	83	16	80	89	16	25	84
					Valori della calibrazione dopo 3 ore						
—1/5	—1/5	20	80	29	84	20	88	92	18	30	88
0	+1/5	17	88	24	87	18	83	83	18	27	92
0	+1/5	8	73	27	82	16	78	80	16	27	83
0	—1/5	17	84	31	87	20	82	81	20	29	91
0	+1/5	14	75	30	85	17	82	83	17	29	88
+2/5	+1/5	17	82	29	86	19	86	87	17	25	89
—2/5	—2/5	9	68	28	83	16	79	87	15	27	85
+1/5	+1/5	13	77	28	83	16	82	83	17	27	86
					Valori della calibrazione dopo 4 ore						
—2/5	—1/5	8	70	27	82	15	77	79	15	24	82
0	0	18	77	29	86	18	84	87	18	31	92
+1/5	0	13	76	26	81	16	81	81	16	27	82
—2/5	—1/5	12	72	28	83	17	79	82	16	28	83
+1/5	+1/5	12	74	27	85	17	82	86	17	28	89

Osservazioni. Se la calibrazione rimanesse costante i valori riportati in testa alle colonne dovrebbero ripetersi in tutti i casi, invece, dopo 1 o 2 ore ecc., si riscontrano i valori riportati. I dati sono stati raccolti durante una settimana in cui la calibrazione è risultata normale. Nelle prime due colonne sono riportati gli spostamenti delle feritoie verificatisi nel periodo in cui la calibrazione ha assunto i valori riportati a fianco. Tali spostamenti sono espressi in $\pm 1/5$, $\pm 2/5$, ecc. dell'intervallo di calibrazione del sistema „Monitor" ($\pm 0{,}001$ pollici) a seconda se a destra o a sinistra della posizione esatta della feritoia.

appositamente spostate. Al riguardo facciamo presente che in un ambiente termoregolato e verificando la posizione delle feritoie ogni due ore, quasi mai si riscontrano spostamenti superiori a $\pm 2/5$ dell'intervallo regolabile, intervallo che comprende complessivamente $\pm 0{,}001$ pollici.

Tabella 3. Analisi successive eseguite sullo stesso campione con posizioni delle feritoie spostate di ±1/5, ±2/5, ecc. dell'intervallo compreso dalla calibrazione del sistema „monitor" corrispondente a ±0,001 pollici

Spostamento delle feritoie second	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Mo %
—0,0010 pollici	0,16	0,72	1,30	1,13	0,70
—0,0008 pollici	0,27	0,75	1,43	1,26	0,73
—0,0006 pollici	0,33	0,76	1,49	1,34	0,75
—0,0004 pollici	0,42	0,77	1,57	1,39	0,75
—0,0002 pollici	0,48	0,79	1,57	1,41	0,78
Posizione esatta: 0,0000 pollici	0,50	0,82	1,64	1,42	0,78
+0,0002 pollici	0,50	0,81	1,63	1,42	0,80
+0,0004 pollici	0,47	0,79	1,62	1,42	0,78
+0,0006 pollici	0,45	0,78	1,62	1,41	0,78
+0,0008 pollici	0,43	0,77	1,62	1,41	0,78
+0,0010 pollici	0,36	0,75	1,60	1,40	0,79

Osservazioni. I dati si riferiscono all'intervallo di 0,001 pollici a destra e di 0,001 pollici a sinistra dell'esatta posizione delle feritoie sulle rispettive linee, suddiviso in 5 spostamenti riportati nella prima colonna (col segno — se a destra della posizione esatta col segno + se a sinistra). In un locale mantenuto a temperatura costante, lo spostamento delle feritoie che si riscontra dopo 2 o 3 ore corrisponde all'incirca a ±0,0002 o al massimo ±0,0004; solo eccezionalmente può superare questi limiti.

Le differenze di analisi che si riscontrano per il Si sono molto più evidenti per il fatto che questo elemento ha una feritoia di 0,003 pollici anzichè di 0,006 pollici.

3. Influenza di scariche diverse

Non ci è stato possibile eseguire delle ricerche sistematiche sul tipo di scarica più adatto ai vari elementi in funzione delle concentrazioni che si riscontrano in tutti i nostri materiali. Tuttavia, abbiamo constatato, nei casi che maggiormente ci interessavano, che le scariche della „Multisorgente" più vicine al „tipo arco" hanno una riproducibilità minore, mentre quelle più simili al „tipo scintilla" ne hanno una maggiore: né diversamente poteva essere. Ciò si nota specialmente con elementi a tenore piuttosto alto. Per contro gli elementi a bassa concentrazione (0,10—0,30 %), con scariche aventi caratteristiche più vicine al „tipo arco", presentano alla registrazione dei tratti più ampi che meglio si prestano alla lettura allorchè interessi una maggiore esattezza coi bassi tenori.

Per gli intervalli di concentrazione fino al 2 % si può impiegare una scarica con caratteristiche un po' simili al „tipo arco" (come la 15 mF, 20 Ohm, 1000 volt), ma essa presenta una riproducibilità minore allorchè il tenore del nichel raggiunge il 4—5 %. Nelle Tabelle 4a, 4b, 4c sono riportati esempi di riproducibilità riscontrate su campioni standards con i seguenti tre tipi di scariche:

1. *scarica:* 5 mF, 0 Ohm, 1000 volt, 45 mH, tipo oscillante, molto simile alla scintilla.

2. *scarica:* 10 mF, 5 Ohm, 45+80 mH, 1000 v, tipo scintilla non oscillante (scarica consigliata dalla Casa A.R.L.).

3. *scarica:* 15 mF, 20 Ohm, 45+160 mH, 1000 v, sempre tipo scintilla, ma con un periodo di scarica un po' più lungo del precedente e con caratteristiche un po' più vicine al „tipo arco".

Tabella 4a. Riproducibilitá con le varie scariche

N.° scarica	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
Letture ripetute di scariche eseguite sulla sezione del piede del lingottino N.° 8 con la scarica: 5 mF, 0 Ohm, 45 mH, 1000 v					
1a	83,5	90	85	3,5	90
2a	84	93,5	86,5	4	92,5
3a	85	95,5	86	4	91,5
4a	85	94,5	86	4	91,5
5a	83,5	92	84	4	88,5
6a	81,5	88,5	85	4	91,5
7a	84	93	86	4	92
8a	82,5	91	86,5	4	93
9a	85	92,5	86,5	4	94
10a	85	97	84,5	4	—
Media delle letture . . .	83,9	92,7	85,6	3,95	91,5
Dev. % media letture . .	±1,13	±2,10	±0,92	±1,14	±1,20
Idem c.s. con la scarica: 10 mF, 5 Ohm, 45+80 mH, 1000 v					
1a	85	99	84	5	91
2a	83,5	95	82	5	88,5
3a	85,5	94,5	83,5	5	92,5
4a	83	94,5	81	4,5	88
5a	86	100	84	5	90,5
6a	84,5	94,5	84	5	90
7a	88,5	98	88,5	5	93,5
8a	87	99,5	84,5	5,5	94
9a	84,5	94	82	5	91
10a	86	95	83,5	5	90,5
Media delle letture . . .	85,3	96,4	83,3	5,91	91
Dev. % media letture . .	±1,47	±2,26	±1,24	±2	±1,60

Tabella 4b. Riproducibilitá con le varie scariche

N.° scarica	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
Letture ripetute di scariche eseguite sulla sezione del piede del lingottino N.° 8 con la scarica: 15 mF, 20 Ohm, 45+160 mH, 1000 v					
1a	87	81,5	80	11,5	81
2a	80	83	88	15,5	82
3a	80	86	79	11	81
4a	78	82,5	77	12	81
5a	82	86	81	12	86,7
6a	85	85	80	11,5	83,5
7a	78	83	80	11,5	79,5
8a	82	90,5	81,5	11,5	81
9a	76,5	82	83	12,5	86,5
10a	78	84	78	11,5	83,5
11a	79	82,5	87	10,8	78
12a	77,5	81	78,5	12	82
13a	85	77	79	13	84,8
14a	81	78,5	78,5	12	81
15a	78,5	76,3	79,5	11,5	76,8
Media delle letture . . .	80,6	81,9	79,3	11,7	81,9
Dev. % media letture . .	±2,32	±4,03	±1,51	±3,66	±2,59

Tabella 4b. (Continued)

N.° scarica	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
Idem c.s. con la scarica: 10 mF, 25 Ohm, 45+240 mH, 1000 v					
1a	82	83,5	79,8	13	85
2a	77,5	80,5	79	14	92
3a	76,5	80,5	75,5	14	86
4a	78	77	76	14	86,5
5a	74	77	75	12,5	81
6a	78	79,5	75,5	13,5	80
7a	75	75	75	13,5	86,5
8a	80	81,5	78	13	87
9a	76,5	76,5	75	13	81,5
10a	78	81,5	79	13	90
Media delle letture . . .	77,5	78,5	76,8	13,4	85,2
Dev. % media letture . .	±2,0	±3,24	±2,26	±4,1	±3,58

Tabella 4c. Riproducibilitá con le varie scariche

N.° scarica	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
Letture ripetute di scariche eseguite sulla sezione del piede del lingottino N.° 11 con la scarica: 5 mF, 0 Ohm, 45 mH, 1000 v					
1a	25		10	92	17
2a	24		9	92	16,5
3a	23,5		9	92	16
4a	24		9,5	91,5	16,3
5a	23,5		9,5	92	16,5
6a	24		9,8	92	16,8
7a	23,8		9,5	92	16,5
8a	24,5		9,5	91,8	16,8
9a	24		9,5	91,5	18,5
Media delle letture . . .	24,0		9,4	91,8	16,7
Dev. % media letture . .	±1,25		±2,65	±0,21	±2,66
Idem c.s. con la scarica: 10 mF, 5 Ohm, 45+80 mH, 1000 v					
1a	23,5		9	88,2	15
2a	24		10	89	16,5
3a	24,8		9,5	89	16
4a	25,2		10,2	91	17
5a	24		9,2	88,5	15,5
6a	23		10	90,5	16,5
7a	24		9,5	89,5	16,5
8a	25		10	90	18
9a	24,5		9,8	89	17,5
Media delle letture . . .	24,4		9,7	89,4	16,5
Dev. % media letture . .	±2,09		±3,5	±0,76	±4,0

Con gli acciai che attualmente includiamo nella classe „A" abbiamo adottato il primo tipo di scarica per i seguenti motivi:

(a) migliore riproducibilità, specialmente con gli alti tenori;

(b) maggiore sicurezza che tale tipo di scarica presenta per la calibrazione;

(c) superficie di scarica più ampia (quasi il doppio delle altre);

(d) attacco meno profondo della superficie con conseguente minore consumo di standards.

Per contro, con questa scarica (5 mF, 0 Ohm, 45 mH, 1000 v) si riscontra una maggiore variazione dei tempi di integrazione, cosa comprensibile se si tiene presente che la linea del ferro 2338,0 A di standard interno del nostro quantometro è una linea di scintilla e che una scarica con caratteristiche di scintilla la esaltano di più che non altre; perciò i tempi di integrazione, dipendendo essi strettamente da tale linea, variano sensibilmente da tipo a tipo di acciaio, parte in funzione del tenore di ferro e parte a causa di fattori sconosciuti. Nella Tabella 5 sono riportati i tempi di integrazione che si verificano con le suddette scariche analizzando campioni aventi tenori variabili di ferro.

Le variazioni del tempo di integrazione che si riscontrano da tipo a tipo di acciaio con una data scarica, influiscono leggermente sui risultati rispettivi. Tuttavia, per usufruire dei vantaggi che offre la scarica 5 mF, 0 Ohm, 45 mH, 1000 v, noi preferiamo correggere i risultati finali, caso per caso, per mezzo di valori che sono stati ricavati confrontando numerose analisi spettrali e chimiche di ciascun tipo di acciaio.

Tabella 5. Tempi di integrazione con scariche diverse

Camp. con	*Tipi di scariche*		
	15 mF, 20 Ohm 45+160 mH	*10 mF, 5 Ohm 45+80 mH*	*5 mF, 0 Ohm 45 mH*
A 99,0 Fe %	30,0 sec	30,0 sec	30,0 sec
B 94,0 Fe %	30,0 sec	30,2 sec	33,0 sec
C 85,0 Fe %	31,5 sec	32,5 sec	37,0 sec
D 74,5 Fe %	31,5 sec	37,5 sec	41,0 sec
E 60,0 Fe %	31,5 sec	42,0 sec	46,0 sec
F 53,0 Fe %	32,0 sec	43,5 sec	52,5 sec

Osservazioni. I tempi di integrazione sono stati fissati con il campione „A" che ha 99 % di Fe a 30 sec di scarica; con i campioni successivi tale durata di scarica aumenta a seconda della percentuale di Fe dei campioni e del tipo di scarica.

Le scariche con caratteristiche molto vicine al „tipo scintilla" presentano una riproducibilità maggiore, specie con concentrazioni superiori al 2 %. Con queste scariche però si riscontrano variazioni maggiori tra tipo e tipo di acciaio e risultati meno precisi con i più bassi tenori di un determinato intervallo di concentrazione. Riteniamo inoltre che queste scariche esaltino di più le differenze dovute allo stato metallurgico dei campioni, tanto che preferiamo analizzare pezzi con stato metallurgico diverso o sconosciuto con scariche, sempre a „scintilla", ma con caratteristiche più vicine all'arco.

Da quanto abbiamo esposto risulta che nella scelta del tipo di scarica da adottare bisogna tener conto di vari fattori per conciliarli nel modo più opportuno.

4. Prescintillamento

Il tracciamento dei diagrammi tempo-intensità richiede poco lavoro col quantometro ed è molto utile per poter stabilire il comportamento degli elementi di fronte a scariche di vario tipo su campioni di differenti strutture, trattamento, ecc. Dai

VOL 5 1952/

diagrammi che riportiamo risulta che un periodo di prescintillamento di 10″ è sufficiente per la scarica tipo 5 mF, 0 Ohm, 45 mH. — Con la scarica 15 mF, 20 Ohm, 45+160 mH, si hanno dei rapporti di intensità costanti solo dopo un periodo di prescintillamento di 25—30″, il che è comprensibile date le caratteristiche della scaria.

5. Statistiche e risultati

Fin dalle prime analisi eseguite col quantometro abbiamo riscontrato delle differenze costanti fra i risultati chimici e quelli spettrali dei vari elementi, differenze variabili

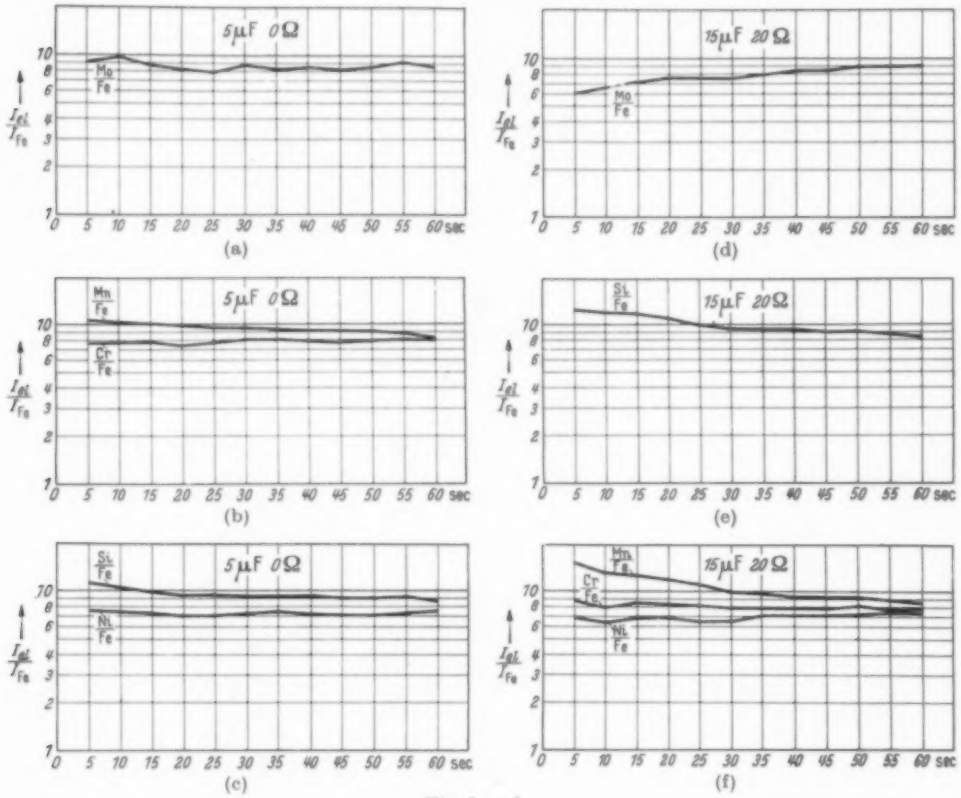


Fig. 1 a—f.

da tipo a tipo di acciaio. Successivamente, dopo accurato esame statistico dei risultati, abbiamo ricavato dei fattori di correzione per ogni elemento e per ogni tipo di acciaio considerato, onde rettificare i risultati che si rilevano direttamente dalle curve di lavoro o dalle rispettive tabelle. Con ulteriore esame statistico abbiamo constatata la buona approssimazione dei suddetti fattori di correzione, dato che le nuove medie dei risultati chimici e spettrali coincidono meglio delle precedenti.

Il sistema di correzione da noi adottato non è certamente rigoroso poichè include anche le differenze sistematiche dell'analisi chimica, differenze del resto trascurabili trattandosi di risultati chimici per la classifica di prodotti finiti che sono sottoposti a severo controllo; inoltre, la via da noi seguita presuppone una casistica significativa

che si presenta solo dopo lungo tempo. Tuttavia, in questo modo, possiamo ottenere risultati quantometrici più corretti e constatare, col sistematico controllo statistico, il comportamento dei più svariati tipi di acciaio di fronte a determinate scariche, traendo elementi che sono utili per perfezionare il controllo di una produzione di acciai assai varia.

Il valore delle singole correzioni differisce da tipo a tipo di acciaio e le correzioni possono essere sia positive che negative per i vari elementi che si riscontrano nello stesso acciaio. In molti casi si nota una relazione fra il tempo di integrazione e l'entità delle correzioni da apportare ai risultati.

Dall'esame delle menzionate statistiche abbiamo potuto constatare quanto segue:

(a) Generalmente il tempo di integrazione si mantiene costante per ogni tipo di acciaio, mentre esso varia di qualche secondo da tipo a tipo di acciaio della stessa classe. Gli acciai con circa 98—99 % di Fe presentano tempi di integrazione inferiori a 20 sec, tempo in precedenza fissato con la calibrazione mediante standards al 95 % di Fe. Generalmente i tempi di integrazione aumentano col diminuire della percentuale di Fe del campione. Tali lievi differenze conducono a risultati leggermente diversi per tutti gli elementi del campione.

Quanto abbiamo esposto potrebbe far supporre che, in generale, sia già necessaria una correzione anche per le piccole variazioni del tenore di ferro che si riscontrano negli acciai poco legati, da noi raggruppati nella classe „A" (tenore di Fe da 93 a 99 %), mentre va tenuto presente che tali lievi variazioni del tempo di integrazione si riscontrano perchè noi usiamo una scarica molto sensibile al tenore di Fe e che esse dipendono anche dalle caratteristiche peculiari di un determinato tipo di acciaio.

(b) Alcuni elementi, come il Si ed ancor più marcatamente l'Al, influiscono nettamente sul tempo di integrazione. Così tenori di Si superiori all'1 % aumentano il tempo di integrazione, però senza che si alterino i risultati degli altri elementi. Si tratta quindi di un'influenza che il Si esercita nella stessa misura sia sulla intensità della linea del Fe, standard interno, sia sulle linee di tutti gli altri elementi, tanto da non alterare i rispettivi rapporti di intensità.

Casi di questo genere non sono infrequenti nella pratica; ad esempio, con un provino di marcia dell'acciaio N.° 6, si è riscontrato 0,43 % di Si e un tempo di integrazione di 21 sec, mentre sul provino successivo, che aveva 1,36 % di Si e tenori di C e di Mn uguali a quelli del precedente campione, l'integrazione è salita a 24 sec. In un caso analogo, con 0,60 % di Si si sono riscontrati 23 sec e con 1,26 % di Si, 26 sec.

La stesso si verifica, ma in misura maggiore, con gli acciai che contengono Al. In questo caso però si nota che gli altri elementi di lega scartano notevolmente rispetto all'analisi chimica e che il Mo 2816,15 A subisce un'influenza diretta dalla linea Al 2816,18 A.

(c) Tenori molto alti di Mn (circa 10 %) interferiscono nettamente sull'analisi del Mo rendendola praticamente impossibile; ciò per la menzionata interferenza della linea Mn 2816,32 A sulla linea del Mo 2816,15 A.

I risultati a cui ci siamo riferiti sono stati riscontrati con acciai da noi raggruppati nella classe „A", che comprende i seguenti intervalli di concentrazione:

Si = 0,1—0,6 %
Mn = 0,0—1,0 %
Cr = 0,0—2,0 %
Ni = 0,0—5,0 %
Mo = 0,0—1,0 %

Pertanto, tutte le considerazioni da noi fatte hanno valore solo in quanto riferibili alle nostre condizioni di lavoro e alle linee spettrali seguenti:

Fe Standard interno	2338,0 A
Si	2516,1 A
Mn	2933,0 A
Cr	2677,2 A
Ni	2316,0 A
Mo	2816,2 A

Condizioni di lavoro

Spettrografo	*A.R.L.* da 2 m
Sorgente	Multisorgente *A.R.L.*
Scarica	Tipo scintilla oscillante, 5 mF, 0 Ohm, 45 mH, 1000 v, 60 scariche al secondo
Distanza fra gli elettrodi	3 mm
Elettrodo	Grafite ad alta purezza, ⌀ 6,05, punta a cono di 120°
Feritoia principale	50 micron
Schermo del reticolo	Posizione 5, corrispondente ad una schermatura del 50 %
Prescintillazione	5 sec
Periodo di integrazione	20 sec
Quantometro	Tipo S.Q.A. della Casa *A.R.L*
Forma del campione	Disco ⌀ 50 mm, spessore 10 mm, gettato in lingottiera di ghisa apribile a libro

Da più mesi, con l'apparecchiatura regolata come è stato specificato, controlliamo la marcia dei forni ad induzione e ad arco durante le 24 ore, impiegando nel primo caso campioni a disco e nel secondo provini fucinati in quadri da $20 \times 20 \times 70$ mm; per il controllo di marcia dei forni ad arco preferiamo quest'ultimo tipo di provino perchè presenta superficie ed omogeneità migliori anche durante alcune fasi di marcia in cui non è possibile ottenere dischi di getto perfetti. Il provino rettangolare è più pratico per il trasporto per posta pneumatica.

La pulitura della superficie dei campioni viene eseguita successivamente con una mola e con due nastri smerigliati N.° 240 e N.° 120, e tale operazione richiede 2—3 min. Per ogni analisi si effettuano due scariche i cui valori medi vengono tradotti in percento per mezzo di apposite tabelle. Dal ricevimento dei campioni alla trasmissione dei risultati si impiegano 4—5 min.

Conclusioni

Riteniamo a questo punto opportuno precisare che il lavoro da noi svolto è stato compiuto sotto l'assillo di poter iniziare al più presto il controllo della marcia dei forni, e che per questo motivo non ci è stato possibile esaurire tutte le ricerche sistematiche che gli argomenti esposti avrebbero richiesto; pertanto, i nostri risultati sono suscettibili di miglioramento e non vanno considerati come definitivi.

Dobbiamo inoltre precisare che il problema degli standards si è a noi presentato sotto aspetti particolari, tanto che per preparare e perfezionare gli standards necessari alla calibrazione ed al tracciamento delle curve di lavoro abbiamo dovuto superare alcune difficoltà e perdere notevole tempo.

Non riteniamo nostro compito illustrare i pregi e le grandi possibilità che il quantometro offre, ma desideriamo sottolinear che anche nella produzione degli

Tabella 6. Calibrazione e curve di lavoro della classe „A": scarica 5 mF, 0 Ohm, 45 mH
Acciaio N.° 1 con: C = 0,65/0,72, Si = < 0,30, Mn = 0,53/0,63
Risultati rilevati su 10 colate successive qualsiasi, applicando la correzione inerente al tipo di acciaio

Col.	*Integ.*	Si			Mn			Cr			Ni		
		Ch.	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*
1	20″	0,28	0,26	—0,02	0,58	0,59	+0,01						
2	20″	0,22	0,26	+0,04	0,51	0,51	0,00						
3	20″	0,26	0,30	+0,04	0,53	0,51	—0,02						
4	20″	0,24	0,25	+0,01	0,59	0,58	—0,01						
5	20″	0,23	0,24	+0,01	0,58	0,56	—0,02						
6	20″	0,22	0,22	0,00	0,56	0,57	+0,01						
7	20″	0,29	0,23	—0,06	0,58	0,57	—0,01						
8	20″	0,27	0,26	—0,01	0,59	0,63	+0,04						
9	20″	0,21	0,25	+0,04	0,59	0,61	+0,02						
10	21″	0,24	0,24	0,00	0,55	0,58	+0,03						
Media		0,24	0,25		0,56	0,57							
Dev. % media .				±9,6			±3,00						

Osservazione. Si noti la costanza del tempo di integrazione (colonna 2a).

Tabella 7. Calibrazione e curve di lavoro della classe „A": scarica 5 mF, 0 Ohm, 45 mH
Acciaio N.° 2 con: C = 0,34/0,40, Mn = 0,65/0,45, Si = 0,15/0,30,
Cr = 0,60/0,90, Ni = 0,60/0,90, Mo = 0,15/0,30
Risultati rilevati su 10 colate successive qualsiasi, applicando la correzione inerente al tipo di acciaio

Col.	*Integ.*	Si			Mn			Cr			Ni			Mo		
		Ch.	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*
1	21″	0,17	0,17	0,00	0,72	0,74	+0,02	0,77	0,77	0,00	0,76	0,79	+0,03	0,24	0,26	+0,02
2	21″	0,20	0,24	+0,04	0,79	0,78	—0,01	0,70	0,69	—0,01	0,82	0,77	—0,05	0,24	0,25	+0,01
3	21″	0,24	0,24	0,00	0,77	0,77	0,00	0,74	0,74	0,00	0,75	0,74	—0,01	0,22	0,23	+0,01
4	21″	0,25	0,27	+0,02	0,72	0,71	—0,01	0,68	0,70	+0,02	0,85	0,83	—0,02	0,22	0,24	+0,02
5	21″	0,26	0,25	—0,01	0,78	0,80	+0,02	0,75	0,77	+0,02	0,76	0,75	—0,01	0,23	0,25	+0,02
6	20″	0,27	0,22	—0,05	0,74	0,70	—0,04	0,72	0,74	+0,02	0,75	0,74	—0,01	0,21	0,22	+0,01
7	21″	0,30	0,26	—0,04	0,82	0,85	+0,03	0,77	0,78	+0,01	0,77	0,79	+0,02	0,21	0,23	+0,02
8	22″	0,23	0,27	+0,04	0,76	0,73	—0,03	0,98	1,00	+0,02	1,08	1,02	—0,06	0,20	0,23	+0,03
9	22″	0,27	0,34	+0,07	0,80	0,79	—0,01	0,90	0,94	+0,04	0,72	0,73	+0,01	0,22	0,24	+0,02
10	21″	0,30	0,35	+0,05	0,76	0,80	+0,04	0,74	0,76	+0,02	0,69	0,73	+0,04	0,23	0,22	—0,01
Media		0,25	0,26		0,76	0,77		0,77	0,80		0,79	0,79		0,22	0,24	
Dev. % media .				±13,2			±2,76			±2,08			±3,3			±7,7

VOL. 5
1952/

Tabella 8. Calibrazione e curve di lavoro della classe „A": scarica 5 mF, 0 Ohm, 45 mH
Acciaio N.° 3 con: C = 0,28/0,32, Mn = 0,50/0,70, Si = 0,15/0,30,
Cr = 0,70/0,90, Ni = 2,70/320, Mo = 0,40/0,60
Risultati rilevati su 10 colate successive qualsiasi, applicando la correzione inerente al tipo di acciaio

Col.	Integ.	Si			Mn			Cr			Ni			Mo		
		Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.
1	21"	0,20	0,14	—0,06	0,60	0,57	—0,03	0,86	0,87	+ 0,01	2,85	2,84	—0,01	0,55	0,55	0,00
2	21"	0,18	0,19	+ 0,01	0,60	0,57	—0,03	0,83	0,83	0,00	2,92	2,89	—0,03	0,59	0,58	—0,01
3	22"	0,22	0,28	+ 0,06	0,64	0,64	0,00	0,82	0,88	+ 0,06	2,89	2,92	+ 0,03	0,60	0,60	0,00
4	22"	0,15	0,16	+ 0,01	0,65	0,63	—0,02	0,83	0,88	+ 0,05	2,88	2,93	+ 0,05	0,60	0,62	+ 0,02
5	21"	0,19	0,20	+ 0,01	0,66	0,58	—0,08	0,79	0,79	0,00	2,88	2,81	—0,07	0,57	0,60	+ 0,03
6	21"	0,24	0,26	+ 0,02	0,64	0,63	—0,01	0,81	0,81	0,00	2,89	2,85	—0,04	0,51	0,50	—0,01
7	22"	0,29	0,26	—0,03	0,67	0,65	—0,02	0,87	0,89	+ 0,02	2,93	2,94	+ 0,01	0,55	0,54	—0,01
8	22"	0,33	0,28	—0,05	0,63	0,61	—0,02	0,96	0,98	+ 0,02	2,94	2,82	—0,12	0,52	0,50	—0,02
9	21"	0,22	0,19	—0,03	0,63	0,57	—0,06	0,81	0,83	+ 0,02	2,92	2,86	—0,06	0,55	0,54	—0,01
10	21"	0,20	0,18	—0,02	0,66	0,64	—0,02	0,90	0,94	+ 0,04	2,78	2,71	—0,03	0,52	0,50	—0,02
Media		0,22	0,21		0,64	0,61		0,85	0,87		2,88	2,86		0,55	0,55	
Dev. % media .				± 14,1			± 4,53			± 2,58			± 1,63			± 2,4

Tabella 9. Calibrazione e curve di lavoro della classe „A": scarica 5 mF, 0 Ohm, 45 mH
Acciaio N.° 4 con: C = 0,38/0,48, Mn = 0,35/0,50, Si = 0,15/0,30,
Cr = 1,60/1,80, Ni = 3,50/4,00, Mo = 0,31/0,40
Risultati rilevati su 10 colate successive qualsiasi letti direttamente sulle curve di lavoro

Col.	Integ.	Si			Mn			Cr			Ni			Mo		
		Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.
1		0,25	0,26	+ 0,01	0,48	0,49	+ 0,01	1,89	1,92	+ 0,03	3,73	3,69	—0,04	0,35	0,36	+ 0,01
2		0,17	0,14	—0,03	0,44	0,44	0,00	1,69	1,76	+ 0,07	3,70	3,59	—0,11	0,39	0,40	+ 0,01
3		0,23	0,20	—0,03	0,45	0,44	—0,01	1,63	1,64	+ 0,01	3,75	3,65	—0,10	0,39	0,38	—0,01
4		0,28	0,27	—0,01	0,45	0,45	0,00	1,69	1,71	+ 0,02	3,68	3,57	—0,11	0,37	0,36	—0,01
5		0,18	0,18	0,00	0,45	0,47	+ 0,02	1,78	1,82	+ 0,04	3,63	3,51	—0,12	0,37	0,36	—0,01
6		0,23	0,32	+ 0,09	0,45	0,46	+ 0,01	1,79	1,76	—0,03	3,62	3,57	—0,05	0,35	0,38	+ 0,03
7		0,20	0,32	+ 0,12	0,43	0,49	+ 0,06	1,66	1,69	+ 0,03	3,64	3,64	0,00	0,37	0,38	+ 0,01
8		0,20	0,26	+ 0,06	0,39	0,34	—0,05	1,65	1,70	+ 0,05	3,83	3,82	—0,01	0,39	0,40	+ 0,01
9		0,22	0,30	+ 0,08	0,38	0,44	+ 0,06	1,66	1,72	+ 0,06	3,73	3,68	—0,05	0,41	0,42	+ 0,01
10		0,24	0,22	—0,02	0,41	0,45	+ 0,04	1,68	1,72	+ 0,04	3,74	3,72	—0,02	0,40	0,39	—0,01
Media		0,22	0,25		0,43	0,46		1,71	1,74		3,71	3,64		0,38	0,38	
Dev. % media .				± 20,4			± 6,0			± 2,2			± 1,65			± 3,15

Tabella 10. Calibrazione e curve di lavoro della classe „A": scarica 5 mF, 0 Ohm, 45 mH
Acciaio N.° 5 con: C = 0,30/0,35, Mn = 0,35/0,50, Si = 0,15/0,30,
Cr = 1,60/1,80, Ni = 3,50/4,00, Mo = 0,30/0,40
Risultati rilevati su 10 colate successive qualsiasi letti direttamente sulle curve di lavoro

Col.	Integ.	Si			Mn			Cr			Ni			Mo		
		Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.
1		0,15	0,19	+0,04	0,49	0,43	—0,06	1,69	1,70	+0,01	3,64	3,57	—0,07	0,53	0,54	+0,01
2		0,19	0,21	+0,02	0,44	0,45	+0,01	1,74	1,79	+0,05	3,56	3,61	+0,05	0,30	0,29	—0,01
3		0,16	0,11	—0,05	0,44	0,43	—0,01	1,63	1,61	—0,02	3,60	3,70	+0,10	0,40	0,41	+0,01
4	22"	0,16	0,12	—0,04	0,43	0,41	—0,02	1,64	1,62	—0,02	3,61	3,57	—0,04	0,40	0,37	—0,03
5	22"	0,18	0,27	+0,09	0,41	0,46	+0,05	1,67	1,75	+0,08	3,57	3,67	+0,10	0,40	0,37	—0,03
6	22"	0,16	0,13	—0,03	0,46	0,45	—0,01	1,71	1,72	+0,01	3,60	3,61	+0,01	0,36	0,36	0,00
7	23"	0,20	0,24	+0,04	0,46	0,45	—0,01	1,69	1,70	+0,01	3,74	3,75	+0,01	0,38	0,40	+0,02
8	22"	0,24	0,25	+0,01	0,41	0,42	+0,01	1,67	1,70	+0,03	3,57	3,57	0,00	0,42	0,45	+0,03
9	22"	0,19	0,14	—0,05	0,43	0,44	+0,01	1,76	1,76	0,00	3,61	3,61	0,00	0,44	0,43	—0,01
10	22"	0,20	0,13	—0,07	0,47	0,44	—0,03	1,65	1,70	+0,05	3,65	3,56	—0,09	0,39	0,38	—0,01
Media		0,18	0,18		0,44	0,44		1,68	1,70		3,61	3,62		0,40	0,40	
Dev. % media .				±24			±4,5			±1,7			±1,3			±4,0

Tabella 11. Calibrazione e curve di lavoro della classe „A": scarica 5 mF, 0 Ohm, 45 mH
Acciaio N.° 6 con: C = 0,45/0,53, Mn = 0,50/0,65, Si = 1,20/1,50
Risultati rilevati su 10 colate successive qualsiasi applicando le correzioni inerenti al tipo di acciaio

Col.	Integ.	Si			Mn			Cr			Ni		
		Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.
1	26"	1,28	>		0,61	0,59	—0,02						
2	25"	1,32	>		0,57	0,57	0,00						
3	26"	1,30	>		0,60	0,61	+0,01						
4	25"	1,43	>		0,58	0,59	+0,01						
5	26"	1,29	>		0,65	0,67	+0,02						
6	26"	1,28	>		0,57	0,56	—0,01						
7	26"	1,30	>		0,55	0,55	0,00						
8	25"	1,25	>		0,61	0,65	+0,04						
9	26"	1,27	>		0,60	0,63	+0,03						
10	25"	1,13	>		0,60	0,58	—0,02						
Media		1,28			0,59	0,60	0,60						
Dev. % media .							±2,7						

Osservazione. Il tenore spettrografico del Si è risultato fuori scala poichè rilevato su curve di lavoro per dosare il Si da 0,10 a 0,60 %. Notare l'aumento del tempo di integrazione dovuto alla percentuale più alta di Si.

VOL
5
1952/

VOL. 5 52/53

Tabella 12. Calibrazione e curve di lavoro della classe „A": scarica 5 mF, 0 Ohm, 45 mH
Acciaio N.° 7 con: C = 0,50/0,57, Mn = 0,60/0,90, Si = 1,20/1,50 Cr = 0,80/1,10
Risultati rilevati su 10 colate successive qualsiasi letti direttamente sulle curve di lavoro

Col.	*Integ.*	Si			Mn			Cr			Ni		
		Ch.	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*
1		1,33	>		0,88	0,81	—0,07	0,91	0,85	—0,06			
2		1,34	>		0,75	0,79	+0,04	1,05	1,00	—0,05			
3		1,23	>		0,73	0,77	+0,04	0,90	0,83	—0,07			
4		1,28	>		0,84	0,89	+0,05	0,96	0,90	—0,06			
5		1,31	>		0,75	0,75	0,00	0,91	0,88	—0,03			
6	25"	1,32	>		0,80	0,80	0,00	0,95	0,90	—0,05			
7	25"	1,32	>		0,80	0,75	—0,05	0,87	0,73	—0,14			
8	25"	1,45	>		0,71	0,66	—0,05	0,87	0,76	—0,11			
9	25"	1,39	>		0,79	0,70	—0,09	0,80	0,86	+0,06			
10	26"	1,45	>		0,79	0,80	+0,01	1,10	0,98	—0,12			
Media		1,34			0,78	0,77		0,94	0,87				
Dev. % media .							±5,25			±8,0			

Osservazione. Il tenore più elevato di Si pure aumentando notevolmente il tempo di integrazione non altera molto il tenore di Mn e di Cr.

Tabella 13. Calibrazione e curve di lavoro della classe „A": scarica 5 mF, 0 Ohm, 45 mH
Acciaio N.° 8 con: C < 0,15, Mn < 0,30, Si = 0,40/0,60, Cr = 4,50/6,0, Mo = 0,45/0,55
Risultati rilevati su 10 colate successive qualsiasi letti direttamente sulle curve di lavoro

Col.	*Integ.*	Si			Mn			Cr			Ni			Mo		
		Ch.	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*	*Ch.*	*Sp.*	*Diff.*
1		0,35	0,33	—0,02	0,16	0,20	+0,04	5,12	>					0,54	0,50	—0,04
2		0,33	0,28	—0,05	0,20	0,22	+0,02	4,14	>					0,48	0,42	—0,06
3		0,56	0,50	—0,06	0,21	0,25	+0,04	4,08	>					0,50	0,50	0,00
4		0,60	0,49	—0,11	0,14	0,19	+0,05	5,00	>					0,53	0,51	—0,02
5	24"	0,56	0,52	—0,04	0,15	0,19	+0,04	4,96	>					0,49	0,45	—0,04
6	24"	0,56	0,55	—0,01	0,15	0,11	—0,04	5,10	>					0,46	0,44	—0,02
7	23"	0,44	0,43	—0,01	0,18	0,21	+0,03	4,94	>					0,51	0,48	—0,03
8	23"	0,41	0,36	—0,05	0,15	0,19	+0,04	5,10	>					0,51	0,48	—0,03
9	24"	0,46	0,41	—0,05	0,20	0,23	+0,03	5,22	>					0,50	0,50	0,00
10	25"	0,48	0,43	—0,05	0,18	0,24	+0,06	5,12	>					0,52	0,51	—0,01
Media		0,47	0,43		0,17	0,19		4,88						0,50	0,48	
Dev. % media .				—9,57			±23									—5,2

Osservazioni. Risultati riscontrati con un tipo di acciaio al 5 % di Cr, ma con calibrazione e curve di lavoro della classe „A" (tenore di cromo = 0,0—2,0 %).

Tabella 14. Calibrazione e curve di lavoro della classe „A": scarica 5 mF, 0 Ohm, 45 mH

Acciaio N.° 9 con: C = 0,75/0,85, Mn = 0,30/0,45, Si = 0,20/0,40, Cr = 1,75/2,0, Ni = 0,20/0,30, Mo = 0,30/0,40, W = 1,0 /1,20

Risultati rilevati su 10 colate successive qualsiasi applicando le correzioni inerenti al tipo di acciaio

Col.	Integ.	Si			Mn			Cr			Ni			Mo		
		Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.
1	23"	0,33	0,31	—0,02	0,38	0,37	—0,01	1,80	1,88	+0,08	0,25	0,30	+0,05		0,33	
2	22"	0,30	0,30	0,00	0,38	0,33	—0,05	1,82	1,86	+0,04	0,28	0,28	0,00		0,37	
3	21"	0,36	0,32	—0,04	0,38	0,35	—0,03	1,84	1,92	+0,08	0,27	0,29	+0,02		0,31	
4	22"	0,26	0,26	0,00	0,38	0,33	—0,05	1,88	1,86	—0,02	0,20	0,23	+0,03		0,33	
5	23"	0,33	0,27	—0,06	0,44	0,37	—0,07	1,93	1,88	—0,05	0,20	0,23	+0,03		0,36	
6	22"	0,40	0,35	—0,05	0,33	0,29	—0,04	1,99	2,01	+0,02	0,24	0,30	+0,06		0,34	
7	22"	0,30	0,32	+0,02	0,41	0,35	—0,06	1,92	1,91	—0,01	0,25	0,29	+0,04		0,34	
8	23"	0,33	0,31	—0,02	0,45	0,41	—0,04	1,91	1,92	+0,01	0,26	0,32	+0,06		0,35	
9	22"	0,29	0,21	—0,08	0,41	0,37	—0,04	1,94	1,84	—0,10	0,29	0,34	+0,05		0,35	
10	22"	0,28	0,30	+0,02	0,33	0,35	+0,02	1,90	1,80	—0,10	0,26	0,34	+0,08		0,32	
Media		0,32	0,30		0,39	0,35		1,89	1,89		0,25	0,29			0,34	
Dev. % media .				± 9,7			± 10,51			± 2,70			± 16,80			

Osservazioni. **Risultati riscontrati con un tipo di acciaio all'1 % di W ma ottenuti con calibrazione e curve di lavoro della classe „A" che non comprende alcun tenore di W.**

Tabella 15. Calibrazione e curve di lavoro della classe „A": scarica 5 mF, 0 Ohm, 45 mH

Acciaio N.° 10 con: C = 0,65/0,72, Mn = 0,30/0,50, Cr = 0,20/0,30, W = 5,50/6,0

Risultati rilevati su 3 colate successive qualsiasi letti direttamente sulle curve di lavoro

Col.	Integ.	Si			Mn			Cr			Ni			Mo		
		Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.	Ch.	Sp.	Diff.
1		0,29	0,34	+0,05	0,20	0,19	—0,01	0,25	0,23	—0,02						
2		0,18	0,21	+0,03	0,27	0,30	+0,03	0,20	0,23	+0,03						
3		0,25	0,25	0,00	0,27	0,30	+0,03	0,13	0,20	+0,07						

Osservazioni. **Risultati di un tipo di acciaio al 5 % di W con calibrazioni e curve di lavoro della classe „A" che non comprende il W: non si nota una sensibile influenza del W sugli elementi presenti. Fino a questo momento non ci sono pervenute altre colate di questo tipo.**

VOL. 5 1952

acciai speciali il quantometro si è rivelato prezioso strumento di controllo, per i seguenti motivi:

(a) Rapidità con cui si ottengono i risultati rispetto ai procedimenti per via chimica: rapidità che permette di ridurre corrispondentemente i tempi di attesa dei risultati, con conseguente vantaggio nella produzione;

(b) Possibilità di controllare la marcia con un maggior numero di provini e conseguente più grande sicurezza circa i limiti di analisi del prodotto finito;

(c) Possibilità di conoscere in pochi minuti, le percentuali di tutti gli elementi presenti nel bagno fuso mentre per altra via occorrerebbero ore di lavoro;

(d) Possibilità di riconoscimenti rapidi di pezzi sconosciuti e vantaggio di poter indagare sistematicamente sull'omogeneità dei materiali.

I risultati ottenuti mettono in luce l'importanza del controllo della produzione di acciai speciali per mezzo del quantometro più di qualsiasi altro commento.

Summary

In the routine foundry control of steel of various types by the quantometer, the importance of preliminary work on the choice of lines and channels and the method of grouping steel types is discussed. Detailed examples are given of the possible errors from various sources, such as displacement of the frames in the quantometer and variation of the discharge conditions. The spark finally chosen on account of maximum reproducibility does not give the best uniformity of integrating times. For various types of steel, long comparison of spectral and chemical analysis have led to the adoption of arbitrary correction factors for each element in each steel type; tables to illustrate this are also given. The advantages obtained by quantometer control are finally stressed.

VOL. 5 52/53

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 114 to 123. Pergamon Press Ltd., London

Osservazioni sulla sensibilità di riconoscimento spettrale delle impurità nel piombo

ENRICO ARREGHINI e TULLIO SONGA

Del Laboratorio della Fabbrica Accumulatori Hensemberger-Monza

1. Premessa

Dalla letteratura relativa all'analisi spettrale del piombo [1]—[18] é possibile osservare forti differenze nei valori minimi di rilevamento trovati dai diversi autori per le singole impurità; anche riferendosi ai soli lavori successivi al 1940 [13]—[18] si può inoltre osservare come ogni singolo autore si sia in genere dedicato solamente ad alcune delle impurità abitualmente riscontrabili nel piombo; manca pertanto un quadro complessivo delle sensibilità ottenibili a pari condizioni di lavoro.

Avendo pertanto eseguita la preparazione di tutti gli standards occorrenti, gli A.A. hanno confrontato l'andamento delle sensibilità ottenute (riferite ad un'unica base, cioé all'impurità Cu, per rendere paragonabili i valori con i dati degli A.A. precedenti).

Il lavoro successivamente descritto é stato svolto allo scopo di trovare una soddisfacente spiegazione di tale andamento di sensibilità per i vari elementi.

2. Preparazione campioni e attrezzatura sperimentale

(a) *Preparazione campioni*

In mancanza di piombo KAHLBAUM di altissima purezza, si partì da piombo elettrolitico di purezza 99,99%, sottoponendolo ad una ulteriore elettrolisi. Il metallo ottenuto, rifuso, apparve spettralmente puro per tutte le impurità considerate.

Per allestire gli standards partendo da tale Pb, onde evitare perdite per distillazione e condensazione sulle pareti fredde, si preferì non usare il sistema di diluizione nel vuoto, e ci si attenne invece al sistema indicato da JANKEL [20] cioé della diluizione in corrente di gas riducente o inerte. Molto adatta allo scopo si rivelò la provetta di CLASSEN [21] riportata in Fig. 1, nella quale il gas, gorgogliando dalla strozzatura A, area un continuo tremolio del metallo, che garantisce un ottimo mescolamento. La provetta veniva riempita nel tratto CD col Pb diluente, mentre la lega madre per l'impurità considerata venive disposta in B; dopo aver creato tre volte il vuoto nell'apparecchiatura, ristabilendo ogni volta la pressione mediante il gas prescelto, veniva quindi eseguito un lavaggio con lo stesso gas. Assicurato così il completo allontanamento dell'ossigeno, mediante un piccolo fornello elettrico posto sotto la pipetta, veniva portato a fusione il Pb contenuto in CD; il gas veniva quindi fatto gorgogliare por circa mezz'ora nel metallo, onde garantirne la completa disossidazione, dopo di che, con piccoli urti, veniva fatta cadere nel bagno fuso la lega disposta in B. A mescolamento avvenuto la provetta veniva raffreddata rapidamente per immersione in paraffina. La temperatura del

metallo durante l'operazione veniva tenuta poco al di sopra del p.f. Da notare che JANKEL osservava a fine dell'operazione di riduzione in H_2, una fine polverina nera sul metallo fuso; probabilmente questa polvere, insolubile in acqua regia, aveva origine da inclusioni nel metallo tecnico (refrattari del forno, ecc.). Usando il piombo doppiamente elettrolizzato, previamente rifuso rapidamente all'aria per eliminare le scorie dovute alle aggiunte organiche del bagno, non si notò mai la presenza di tale polverina nera e la superficie delle leghe ottenute si mostrò sempre liscia e brillante.

Nel caso di impurità particolarmente discusse, come Sb, As, Sn, si prepararono anche standards da leghe accuratamente analizzate per via chimica, partendo, a seconda del tenore di impurità, da 100 fino a 500 grammi di lega. Come verrà poi esposto, in assenza di inclusioni di ossidi o di segregazioni, questi standards debbono ritenersi perfettamente equivalenti a quelli ottenuti per sintesi in ambiente neutro o riducente.

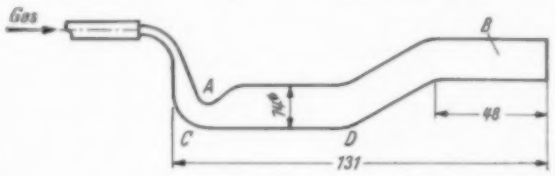


Fig. 1.

Dalla letteratura [7] é nota l'influenza del terzo elemento anche nel caso della matrice Pb, benché generalmente tale influenza venga e sclusa per la presenza di percentuali molto basse delle varie impurità ($< 0{,}3$—$1\,\%$); ciononostante si preferì, a scanso di possibili interferenze, allestire standards distinti per ogni singola impurità.

(b) *Attrezzatura sperimentale*

L'attrezzatura usata per questa ricerca consiste in un generatore AESSE, per scintilla condensata tipo Feussner, alimentato in c.c. 18 V, attraverso un gruppo convertitore coassiale con l'interruttore; lo scopo di tale alimentazione consiste nell'evitare le continue oscillazioni di tensione e frequenza nonché le interruzioni sulla linea, frequenti negli anni immediatamente successivi alla guerra. Le condizioni di circuito adottate, dopo insistenti prove, furono ancora quelle della maggioranza degli AA., cioé 7500 pF, 64 μH, 12 kV.

Fu usato uno spettrografo *OPTICA B 2*, dotato di attrezzatura per le immagini intermedie. La distanza iniziale fra gli elettrodi fu tenuta sempre di 3,2 mm. Seguendo le indicazioni di LEDUM-LEILICH [22], l'emissione di luce dalla scintilla fu seguita con cellula fotoelettrica al selenio, la cui lettura venne tenuta costante durante le scariche per mezzo di continui ritocchi delle distanze tra gli elettrodi. Con fenditura 0,04 mm, si tennero pose di tre primi, precedute da 30 di prescintillio; le lastre usate furono *FERRANIA* Fotomeccaniche normali orto. L'esposizione di 3′ fu fissata onde ottenere un annerimento del fondo nella zona della riga esaminata, di almeno 0,2, secondo le indicazioni di H. KAISER [22*bis*].

Come tenore minimo di riconoscimento venne assunto quello per il quale si osserva la scomparsa della riga ultima più sensibile (Tabella 5) dell'elemento considerato. Nel caso della mancata corrispondenza dei valori di impurità dei campioni disponibili con quelli corrispondenti al limite, si ricorse ad una interpolazione, sempre in un campo ristretto.

3. La sensibilità di riconoscimento spettrale delle impurità

Come indicato nella premessa, le diverse pubblicazioni relative a ricerche nel campo dell'analisi spettrale del Pb si riferiscono in genere solamente ad alcuni gruppi di impurità e, allo scopo, sono state pure generalmente usate attrezzature diverse. Ne risulta quindi un vasto campo di variazione di valori assoluti di sensibilità. Pertanto, anziché fare la media dei valori forniti dai vari AA., si preferì rapportare il valore a quello dell'impurità Cu, eseguendo poi la media di tali rapporti. Si é scelto come comune denominatore il Cu, essendo stata trattata questa impurità da tutti gli AA. Con tale sistema viene parzialmente eliminato l'effetto della diversa attrezzatura. I valori medi così ottenuti sono riportati nella colonna 2 della Tabella 1.

Poiché il procedimento adottato può essere criticabile, si ritenne indispensabile di determinare, sulla nostra serie di standards ed in identiche condizioni di lavoro, la sensibilità di tutti gli elementi legati nel Pb; i valori così ottenuti, riferiti anche in questo caso al Cu (per il quale si riscontrò un tenore minimo di riconoscimento dello 0,0004 % in peso), sono riportati nella colonna 3 di Tabella 1. È facile osservare come l'andamento dei valori sia abbastanza

Tabella 1

Elementi	*Valori limiti estr. di rilevamento* [13]—[17]	*Media valori AA.* [13]—[17] (*relativi a* Cu)**	*Val. pres. lav. (relativi a* Cu)**	
	% *in peso*	% *in peso*	% *in peso*	% *At.*
	1	2	3	4
Ag	0,00003/0,0005	1	0,62	0,366
As	0,004/0,01	71,1	5	4,25
Au	0,0033	8,25	6,2	2
Bi	0,0001/0,0015	3	2,5	0,765
Cd	0,0001/0,0006	2,2	2,5	1,42
Cu	0,0001/0,0003	1	1	1
Hg	0,005*	25	20	6,38
Ni	0,0005/0,0015	5,5	5	5,44
Pt	—	—	25	8,18
Sb	0,001/0,005	24,4	10	5,24
Sn	0,0005/0,003	17,2	7,5	3,18
Te	0,01	100	125	62,50
Tl	0,001/0,01*	4,15	2	0,624
Zn	0,001/(0,01)	10	5	4,87

* In assenza dei valori relativi agli AA. citati, si sono riportati quelli di AA. precedenti al 1940 sempre per la sola eccitazione in scintilla.

** Ad un valore crescente del rapporto corrisponde una sensibilità decrescente di riconoscimento.

parallelo nelle colonne 2 e 3, il che fa supporre che esso sia da attribuire a fondate basi fisiche. Furono escluse dal presente lavoro le impurità rappresentate dai metalli alcalini e alcalino-terrosi, dato che, per le note incertezze presentate dalla loro analisi spettrale su elettrodo metallico [6], [18], [23], tali impurità vengono abitualmente determinate su soluzione.

VOL 5 1952/

Da un primo esame dei valori della Tabella 1, si intravvede una possibile divisione degli elementi presenti come impurità in tre classi, così distinte:

1a classe: elementi ad alto p. f. ed alto p. e.

2a classe: elementi a comportamento intermedio.

3a classe: elementi a carattere non nettamente metallico.

Il quesito dell'andamento generale della sensibilità fu, pertanto, frazionato, come primo passo, nello studio delle sensibilità entro le singole classi indicate, con particolare riguardo alle classi 1a e 3a.

1a classe. Impurità ad alto punto di ebollizione presenti nel Pb (Ag, Cu, Ni, Au, Pt).

Se dagli elementi della Tabella 1 si scelgono quelli ad alto punto di fusione e di ebollizione e si riportano in Tabella 2 le loro caratteristiche fisiche, si vede un chiaro parallelismo tra i punti di ebollizione e i tenori minimi di rilevamento con un'inversione tra Au ed Ni. È da notare, invece, l'andamento assolutamente parallelo di questi coi calori di vaporizzazione. Il valore di queste ultime grandezze, rispetto a quello relativo al metallo base (42 Kcal/mole), ha spiccata importanza nel caso di scariche a bassa induttanza ed alta capacità; in questi casi infatti, dato che l'energia viene dispersa praticamente in una singola oscillazione, si ha un tempo insufficiente, perché si svolga una azione selettiva sugli elementi in base alla loro volatilità. Si tenga del resto presente che persino nell'arco in c.c., RUSANOV [24] osserva il seguente ordine di volatilizzazione per i metalli:

Tabella 2

Elementi	*Valori col. 3 Tabella 1 % At.*	*p. e.*	*Cal. vap./ Kcal./mole*	*Riga analitica usata*
Ag	0,366	2212	60,7	3383 I
Cu	1	2595	72,8	3247 I
Ni	5,44	2730	87,3	3414 I
Au	2	2966	81,8	2675 I
Pt	8,18	4400	107	3064 I

Pb, Ag, Cu, Au, Ni, Pt.

che rispetta cioé l'andamento dei calori di vaporizzazione e non quello dei punti di ebollizione.

3a classe. Elementi a comportamento non nettamente metallico (Sn, As, Sb, Bi, Te).

Una prima spiegazione dell'andamento delle sensibilità di questa classe fu cercata nell'ossidazione dell'elettrodo. In realtà l'affinità verso l'O_2 di tutte le impurità considerate, decresce nell'ordine:

Zn, Cd, Tl, Ni, Sn, Pb, Sb, As, Bi, Cu, Te, Hg, Ag, Pt, Au

e pertanto gli elementi della 3a classe sono tra quelli di media reattività verso l'O_2; gli effetti della scarica però, più che la ossidabilità dell'elemento aggiunto in sé, interessa quella della lega colla matrice. Tipica a questo proposito é la curva di ossidazione del Pb contenente Sb, fornita da BURKHARDT [26] sulla quale si basa il processo di raddolcimento continuo del Pb antimoniale [27].

Durante lo scintillio si hanno sugli elettrodi dei processi di ossidazione che ne influenzano progressivamente l'emissività sino a raggiungere un equilibrio dopo

un certo periodo (effetto di prescintillio); tali processi di ossidazione non seguono un andamento proporzionale al tenore di impurità, ma possono seguire una curva come quella citata da Burkhardt.

Gli effetti dell'O_2 durante la scarica sono molteplici. In primo luogo, ammessa la formazione di ossidi, si può incontrare una variazione della volatilità di questi rispetto ai metalli e di conseguenza una diversa concentrazione in atomi delle impurità nel vapore. In secondo luogo, sia per questa diversa volatilizzazione degli ossidi e sopratutto per la formazione di strati poco conduttori sulla superficie degli elettrodi, si può avere una alterazione delle caratteristiche termiche ed elettriche della scintilla stessa; su questo punto, in particolare, si citano i lavori di van Calker [19] e Schleicher [25].

Non ultima spinta a controllare l'effetto dell'O_2 su queste leghe di Pb, fu fornita dalla nota di Balz [9] sull'alterazione del tenore in Sb di alcuni standards per l'uso di un Pb di partenza ricco di ossidi, nonché il fatto generale che i ricercatori successivi a Balz hanno sottoposto il Pb di partenza, prima della alligazione con altri elementi, ad un degasaggio in alto vuoto a 600°. È infatti ovvio che lo stesso effetto dell'O_2 dell'aria potrebbe essere apportato da O_2 combinato nel metallo.

Il quesito può essere così posto in linea generale:

(i) Vi sono differenze di volatilità tra gli ossidi ed i metalli considerati?

(ii) Vi sono differenze di eccitabilità tra gli ossidi ed i metalli considerati?

(iii) Ammesso che si verifichino le condizioni (i) e (ii), é ammissibile la presenza di ossidi in genere nel Pb metallico?

(a) *Volatilità.* Si riportano i valori delle tensioni di vapore per gli ossidi e i metalli nel caso dei tre elementi considerati:

Tabella 3

	Atm.						
	0,0001	*0,001*	*0,01*	*0,1*	*0,25*	*0,5*	*1*
As*	581°	636°	701°	772°	820°	851°	883°
As_4O_6*	450°	482°	526°	592°	640°	682°	730°
Sb*	1032°	1145°	1286°	1469°	1556°	1632°	1713°
Sb_4O_6*	778°	841°	920°	1183°	1346°	1501°	1698°
Sn*	—	—	—	2205°	2329°	2436°	2543°
SnO**	—	—	—	—	—	—	~1700°

* Perry; Chem. Eng. Handb. (1941) p. 369.

** Spandau, Kohlmeyer; Z. Metallk. (1939) p. 374.

dai quali appare che l'ossido é favorito rispetto al metallo.

(b) *Eccitazione.* Rusanov [24], osservando che l'ordine di volatilizzazione é praticamente identico per ossidi e per metalli, deriva l'ipotesi che (nel caso dell'arco c.c.) il passaggio di materiale nella colonna sia regolato dalla tensione di vapore del metallo dell'ossido e non da quella dell'ossido stesso. Infatti, già a temperatura non molto elevata, i può riscontrare la decomposizione di molti ossidi (CdO, ZnO, MgO, HgO ...) oltre che di quelli dei metalli nobili. È estremamente probabile, benchè ci manchi una verifica diretta in proposito, che, data l'alta temperatura raggiunta dalla scintilla, e nonostante il tempo estremamente breve

VOL 5 1952/

a disposizione, anche i rimanenti ossidi vengano dissociati. POURBAIX [28] fa notare che la dissociazione degli ossidi durante la volatilizzazione, dovrebbe generalmente essere verificata studiando la loro volatilizzazione in N_2 ed in O_2; se si ha la dissociazione, la volatilità del metallo dovrebbe essere molto diminuita nell'O_2 rispetto all'N_2. Avendo, come di seguito descritto, eseguite scariche in aria ed in N_2, avremmo dovuto essere appunto nelle condizioni richieste da Pourbaix: purtroppo il tempo della scarica é troppo breve perché si possa raggiungere uno stato di equilibrio, e pertanto, un risultato negativo del confronto tra le due scariche non é risolutivo in tal senso.

É comunque ovvio che nel caso di un effetto dell'O_2 (atmosferico o fissato) sul comportamento superficiale degli elettrodi, questo sarebbe eliminato effettuando lo scintillio degli stessi standards rispettivamente in N_2 o in H_2 (secchi e privi di O_2). Tali riprese furono eseguite in confronto a riprese normali con scintillio in aria; furono anche scintillati in confrontostandards tal quali (ottenuti da leghe tecniche analizzate e non preparate sinteticamente) e gli stessi ridotti per un lungo gorgogliamento in H_2 nella provetta di Classen sopra descritta.

In H_2 si incontrarono spettri indeboliti in accordo coi vari AA. [29/30] e pertanto non utilizzabili.

La spettrografia in N_2 fu eseguita in tubo chiuso con finestrelle di quarzo come nel caso di H_2 e anche all'aperto dirigendo un getto violento di gas sugli elettrodi; in entrambi i casi, contrariamente a quanto citato da qualche A. [30] ed in accordo invece con altri [31], non si incontrò un rafforzamento dello spettro, ma anzi un netto indebolimento, pure osservando un fondo lastra molto più chiaro di quello che si ottiene abitualmente eseguendo scariche in aria.

In conclusione, scintillando in H_2 ed in N_2, non si incontrò nessuna maggior sensibilità di riconoscimento dell'As, Sb, Sn, nel Pb.

Risultati analoghi furono ottenuti scintillando campioni contro elettrodo di grafite piano e contro elettrodo di grafite forato per lasciare passare gas riducente (H_2, gas illuminante). Pare pertanto accertato che un'influenza dell'O_2 sull'analisi spettrale dell'As, Sb, Sn nel Pb, se pur esistente, sia da ritenersi per lo meno non determinante.

Se, da quanto sopra esposto, risulta che non vi é differenza tra eccitazione dell'Sb, contenuto nella lega come metallo o come Sb_2O_3, non bisogna dimenticare che nella eventualità della presenza di Sb_2O_3 nel metallo base, sarà difficile ottenere un'uniforme distribuzione di questo, per cui si avrebbe a temere una irregolarità nei risultati di analisi. Questa appare essere una delle due ragioni per cui é entrato nella pratica normale ridurre (o disossidare nel vuoto) il Pb usato per gli standards; l'altra ragione consiste nel timore di perdere addirittura, come indicato da BALZ [9], parte dell'Sb nelle scorie come Sb_2O_3 ove questo venga a galleggiare, come antimoniato di Pb, sul metallo. In entrambi i casi si avrebbe infatti, per la presenza di PbO nel Pb di partenza, la reazione:

$$3\,PbO + 2\,Sb \rightleftarrows Sb_2O_3 + 3\,Pb.$$

Mentre colle precauzioni adottate, nel caso della preparazione degli standards, il pericolo viene eliminato questo può sussistere per i campioni singoli sottoposti ad analisi per i quali una disossidazione nel vuoto porterebbe facilmente ad un'alterazione del tenore in impurità.

(c) *Presenza di ossidi di Pb.* La presenza abituale di quantità notevoli di ossidi nel Pb, é fortunatamente da escludere; infatti la percentuale di O_2 nel Pb é circa dello 0,0002% [32], [33], [34], [35].

In realtà l'O_2 incluso nei metalli, a temperatura e pressione normali e ad eccezione del caso di pochi elementi nobili, deve essere considerato come combinato a formare ossidi; questo a prescindere dalla bassa solubilità verso i gas presentata dagli elementi a basso punto di fusione. Nel caso in questione bisogna quindi parlare di solubilità dell'ossido e questa ammonterebbe allo 0,003% circa in peso. Considerando l'equilibrio della reazione sopra scritta, si vede che ordinariamente l'errore apportato da queste tracce di PbO può essere solo sulla 4a cifra decimale del tenore in Sb, entro quindi pienamente i limiti di errore dell'analisi spettrale di questo elemento.

Tabella 4

T. °C	O_2 %
400°	0,00046
650°	0,0025
900°	0,052

Bisogna quindi considerare la sola presenza accidentale di ossidi di Pb, provocata, per es., da una cavata di metallo dal forno a temperatura eccessivamente alta e da un raffreddamento successivo eccessivamente brusco. Si riportano a questo proposito i valori trovati da Backer su Pb tenuto per 15′ alla temperatura indicata, raffreddato rapidamente ed estruso.

Nel caso di leghe saldanti, cioé fortemente legate, non si incontrano variazioni di questo ordine di grandezza. Solo realizzando le condizioni di lavoro di Backer, sono pertanto da temere errori di analisi per via spettrale, dovuti alla non uniforme distribuzione dell'eventuale ossido di Sb miscelato in quello di Pb.

(d) *Righe usate.* Fallito il tentativo di giudicare le diverse sensibilità con un effetto dell'O_2 sulla scarica, si pensò di attribuire il fenomeno alla limitazione del campo di lunghezza d'onda presentata dall'abituale attrezzatura spettrale,

Tabella 5. Linee sensibili degli elementi

Elementi	U_1	U_2	U_3	V_1	V_2	V_3	*Altra*
Ag	**3280,68**	**3382,89**	(5209,06)		2437,79	2246,41	
As			**2349,84**				
			2288,12				
Au	**2427,95**	**2675,95**					
Bi	**3067,71**	2897,97					
Cd	**2288,02**			(2144,38)	**2265,02**		
Cu	**3247,54**	3273,96	(5218,20)	(2135,97)	(2192,26)	2246,99	
Hg		**2536,52**	3650,15				
Ni	**3414,76**	**3492,95**		2287,08	2270,21	2264,46	
Pt	3064,71	2659,45					
Sb	(2068,38)	(2175,89)					**2311**
Sn	**2839,99**	2863,33	3262,33				
Te		**2385,76**	**2383,25**				
Tl	(5350,46)	**3775,72**	**3519,24**				
Zn	(2138,56)	**3345**,02	3302,59	(2025,51)	(2061,91)	2557,96	

U = righe atomo neutro con indice crescente col diminuire della sensibilità.

V = righe atomo sing. ionizzato con indice crescente col diminuire della sensibilità.

Le linee usate come più sensibili nel presente lavoro sono segnate in grassetto.

Le linee comprese tra parantesi sono situate fuori dal campo dello spettrografo o dalla sensibilità della lastra.

la quale non permetterebbe quindi di comprendere le righe più sensibili di alcuni elementi. Questa ipotesi trova la sua conferma nella Tabella 5 ricavata dal libro del HARRISON [36], [37], dalla quale si osserva che per gli elementi As, Sb, Te, le righe più sensibili escono effettivamente dal campo considerato di 2200—4400 Å; mentre per gli elementi Sn, Bi, che presentano di fatto una sensibilità più elevata, possiamo usufruire delle righe più sensibili.

Un confronto fra le sensibilità di un elemento qualsiasi con quella p.e. del Cu, non avrebbe però alcun senso sulla base della tabella esposta, la quale (essendo presumibilmente diversa l'intensità per la riga più sensibile di ogni singolo elemento) va interpretata con un criterio puramente qualitativo e in gruppi ristretti di elementi; appare pertanto fondato il criterio di suddividere le impurità in classi distinte.

4: Relazione tra la sensibilità spettrale e il sistema periodico

L'ipotesi di una relazione tra i valori di sensibilità e la posizione nel sistema periodico viene avanzata da NACHTRIEB [38], ed é interessante osservare, fatti i debiti spostamenti specie per gli elementi ad alto p.e. per la presenza di metallo base Cu anziché Pb, un notevole parallelismo tra i valori relativi ottenuti nel nostro caso e quelli citati da detto A.

Si ritenne opportuno riportare in Tabella 6, ricavata da HUME ROTHERY [39] la relazione tra il sistema periodico e la struttura dei singoli metalli, nella quale si ritrova la suddivisione delle impurità da noi considerate nelle tre classi. Anche l'inversione della posizione tra Au e Ni della serie di RUSANOV a quella della Tabella 2, può forse trovare una sua spiegazione nella Tabella 6 esposta.

Tabella 6

	$VIII_c$	I_B	II_B	III_B	IV_B	V_B	VI_B
Primo piccolo periodo					C	N	O
Secondo piccolo periodo					Si	P	S
Primo grande periodo	**Ni**	**Cu**	**Zn**	Ga	Ge	**As**	Se
Secondo grande periodo		**Ag**	**Cd**	In	**Sn**	**Sb**	**Te**
Terzo grande periodo	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	Po
	1a classe		2a classe			3a classe	

5. Osservazioni

Sarebbe stato nostro intendimento completare il presente lavoro calcolando i limiti di sensibilità secondo H. KAISER [22*bis*]. Tale sistema presenta grandi vantaggi su quello semplicemente visivo; si evita infatti in tal modo la necessità di campioni tarati di bassa percentuale (e quindi di difficile analisi), ed in particolare il possesso del campione sul limite di sensibilità, in assenza del quale si é costretti ad interpolazioni sempre incerte.

Essendoci mancato il tempo occorrente per tale lavoro, faremo di questo calcolo oggetto di una successiva comunicazione; comunque secondo H. KAISER stesso,

per lo meno l'ordine di grandezza dei valori ottenuti nei due metodi dovrebbe coincidere; riteniamo pertanto che il senso del lavoro eseguito non dovrebbe mutare sostanzialmente.

6. Ringraziamenti

Ringraziamo il M. R. Padre A. Gatterer, S. J., Direttore del Laboratorio Astrofisico della Specola Vaticana, che ha seguito con viva simpatia lo sviluppo del nostro lavoro.

Riassunto

Si é determinato il limite di riconoscimento per le varie impurità nel Pb, prendendo in considerazione i rapporti dei valori ottenuti con quello relativo all'impurità Cu. Tali rapporti si trovano in buon accordo colle medie degli analoghi rapporti calcolati per ciascuna impurità sui valori forniti dalle più recenti pubblicazioni in argomento.

Accertata così la presenza di notevoli differenze tra i valori limiti di riconoscimento per vari elementi, si suddividono gli elementi considerati in tre classi che corrispondono a quelle della rappresentazione di Hume-Rothery del sistema periodico, e si studiano le variazioni della sensibilità all'interno delle classi prima e terza. Nella prima classe (Ag, Au, Cu, Ni, Pt) la sensibilità segue l'ordine dei calori di vaporizzazione. Per gli elementi della terza classe [As, Sb, (Bi), Te], la sensibilità particolarmente deficiente é probabilmente dovuta alla posizione nell'UV di Schumann delle righe più sensibili.

Zusammenfassung

Es werden die Nachweisbarkeitsgrenzen für die verschiedenen Verunreinigungen im Blei bestimmt und die erhaltenen Werte durch den Wert der Cu-Verunreinigung geteilt. Es werden auch mit den Werten, die in den einschlägigen neuesten Arbeiten angegeben wurden, die entsprechenden Verhältnisse berechnet. Der Durchschnitt der jeweiligen Werte stimmt ziemlich gut mit dem der erstgenannten überein.

Die betreffenden Elemente, die große Unterschiede zwischen ihren Nachweisbarkeitsgrenzen zeigen, werden dann in drei Gruppen eingeteilt, die der Hume Rotheryschen Einteilung des periodischen Systems entsprechen. Es wird eine Erklärung für die Unterschiede in der ersten und dritten Gruppe gesucht.

Bei der ersten Gruppe folgt die Empfindlichkeit dem Gang der Verdampfungswärme. Was die Elemente der dritten Gruppe betrifft, so ist die besonders niedrige Empfindlichkeit wahrscheinlich auf die Stellung der empfindlichsten Linien in dem Schumann U.V. zurückzuführen.

Résumé

On a déterminé les moindres valeurs de détection pour les différentes impuretés dans le plomb, en considérant ensuite les rapports de ces valeurs avec celui que l'on a obtenu pour l'impureté Cu.

Ces rapports s'accordent assez bien avec les moyennes des analogues rapports calculés, pour chaque impureté, sur les valeurs tirées des plus récentes publications en matière.

La présence de notables différences entre les moindres valeurs de détection des divers éléments étant verifiée, on a subdivisé les éléments considérés on trois

VOL
5
1952/

classes qui correspondent à celles de la représentation de HUME-ROTHERY du système periodique, en étudiant ensuite les variations de la sensibilité dans la 1.ère et la 3.èmè classe.

Dans la 1.ère classe, la sensibilité suit l'ordre des chaleurs de vaporisation. Pour les éléments de la troisième classe, la sensibilité particulièrement déficiente est probablement due à la position des raies les plus sensibles dans l'U.V. de SCHUMANN.

Summary

Using a spark source we have ascertained the limit of detection of the various impurities in lead and have then taken into consideration the ratios between the values obtained for the various elements and the value obtained for the impurity Cu. They have been found in good accordance with the average of similar ratios derived from other published work.

Having thus verified the presence of considerable differences in the limits of detection of the various elements, we subdivided the elements under consideration into three classes corresponding to the classes of HUME-ROTHERY's description of the periodic system and examined then the variations in sensitivity in the first and third class.

In the first class the sensitivity follows the order of the heats of vaporisation. As to the elements of the third class, the particularly low sensitivity is probably due to the position of the ultimate lines in SCHUMANNS U.V.

Bibliografia

[1] GUENTHER; Z. anorg. allg. Chem. 1930 **200** 409. [2] BROWNSDON-VAN SOMEREN, E.; J. Inst. Metals. 1931 **46** 97. [3] SMITH, D. M.; *ibid.* 1931 **46** 114. [4] RIEDL; Z. anorg. allg. Ch. 1932 **209** 356. [5] FINDEISEN; Z. Metallk. 1933 **25** 15. [6] SEITH-HOFER; Z. Elektrochem. 1934 **40** 313. [7] BRECKPOT, R.; Ann. Soc. Sc. Brux. 1937 **46** 619, **57** 129, **57** 205. [8] GERLACH-ROLLWAGEN, W.; Metallw. 1937 XVI 1083. [9] BALZ, C.; Z. Angew. Chem. 1938 **51** 365. [10] WERNER, RUDOLPH; Z. angew. Chem. 1938 **51** 899. [11] KERCKOFF; Metallw. 1939 **18** 799. [12] Norme Zeiss. [13] URGUDICH; Iron Age (sett. 1940). [14] TAGANOV, K. I.; Bull. acad. sci. URSS Ser. phys. 1941 **2** 296–99 (C.A. **37** 2303/9, 1943). [15] SMITH, D.M.; Brit. Non.-Ferr. Metals Assoc. Coll. Pap. Sp. An. 1945 94/110. [16] RICCOBONI-ZOTTA-TOFFANI; Gaz. **Ch.** It. 1946 153. [17] MORRIS; Can. (Lab.) Chem. a. Proc. Ind. 665. [18] WOLLBANK-SCHUMAN; Z. Metallk. 1943 **35** 96. [19] VAN CALKER, J.; Spectrochim. Acta 1944 **2** 340. [20] JENKEL-HAMMES; Z. Metallk. 1937 **29** 89. [21] CLASSEN; Anal. Chem. II 54 (Vieweg & Sohn, 1901). [22] BADUM-LEILICH; Z. angew. Chem. 1937 **15** 279. [22 bis] KAISER, H.; Spectrochim. Acta 1947 **3** (N.° 1) 40. [23] SCHLEICHER; Spectrochim. Acta 1940 **1** 319. [24] SMITH, G. S.; Spectrochim. Acta 1948 **3** (N.° 2) 235. [25] SCHLEICHER; Metallw. 1939 **18** 229. [26] BURKHARDT; Blei u. seine Leg. p. 89. [27] WILLIAMS; Trans. A.I.M.E. (Lead) 1936 **121** 226. [28] Riassunto: REY; Rev. Métal. 1950 XLVII N.° 9 666. [29] ROLLWAGEN; Spectrochim. Acta 1939 **1** 66. [30] NACHTRIEB; Principals and Practice of Spectrochemical Analysis 1950. [31] GERLACH, WA. and ROLLWAGEN, W.; Metallw. 1937 XVI N.° 43 1083. [32] BAKER; Metallurgia 1949 188. [33] HOFMAN; Blei u. Bleileg. p. 48. [34] PHILIPS; J. Inst. Met. 1946 **77** 151–242. [35] BAKER; J. Inst. Met. 1939 **65** 345–354. [36] HARRISON, G. R., LORD, R. C. and LOOFBOUROW, J. R.; Practical Spectroscopy, p. 574. New York 1948. [37] MEGGERS, W.; J. Opt. Soc. Amer. 1941 **31** 46. [38] NACHTRIEB; ibid., p. 275. [39] HUME-ROTHERY; The structure of Met. and Alloys 1936 Inst. of Met. (riassunto: ROLLIER, Chim. Ind. XXI, p. 615).

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 124 to 129. Pergamon Press Ltd., London

Nouveau microdensitomètre enregistreur pour la spectrophotométrie

P. MATHIOT

Laboratoires de Recherches Kodak-Pathé

Beaucoup d'entre vous ont probablement déjà vu l'appareil que je vais vous décrire, ou en ont au moins entendu parlé: c'est le microphotomètre enregistreur dont le principe est dû à Monsieur le Professeur VASSY [Sciences et Industrie Photographiques (France) XVI p. 1 à 11 et p. 65 à 69. 1945]. Cet appareil étant apte à rendre de très grands services en spectrophotométrie, il a paru intéressant de vous en décrire rapidement le fonctionnement, de vous en préciser les caractéristiques et de vous montrer quelques uns des résultats qu'on peut en obtenir.

La mesure de la densité des raies sur les clichés spectrographiques est évidemment une des parties importantes de la technique spectrophotométrique. Depuis longtemps on a appliqué les méthodes photoélectriques à cette mesure. Cependant presque tous les appareils employés sont des appareils à déviation, c'est à dire des appareils dans lesquels le déplacement du spot ou de l'aiguille de l'appareil de mesure est fonction de l'intensité du film lumineux transmis. Cette méthode est sujette à deux importantes critiques:

1. elle suppose une stabilité parfaite de l'ensemble, source lumineuse — cellule — amplificateur (s'il y a lieu) — appareil de mesure. Cette stabilité est très difficile à obtenir.

2. elle conduit à une précision variable avec la densité de la plage à mesurer. Cette précision, très bonne pour les faibles densités, devient faible quand la densité dépasse 2.

On a montré depuis longtemps en densitométrie que la méthode de beaucoup la plus correcte était celle qui s'inspire de la double pesée à tare constante, c'est à dire celle dans laquelle on place dans le même faisceau la plage à mesurer et un coin photométrique, la mesure étant faite en réglant le coin de façon à maintenir le flux transmis égal à un flux fixe donné par un faisceau de référence. La mesure devient alors indépendante de l'intensité de la source et de la sensibilité du récepteur.

Cette méthode de zéro est cependant difficile à adapter, d'une part à la microphotométrie à cause de la nécessité d'utiliser des plages extrèment petites, et d'autre part à l'enregistrement puisqu'il faut un servo-mécanisme pour régler constamment le coin photométrique. C'est le mérite du Professeur VASSY d'avoir trouver la solution de ce problème et d'avoir permis la réalisation du premier microdensitomètre enregistreur photométriquement correct.

Schéma optique (Fig. 1)

Deux faisceaux lumineux issus de la source S sont alternativement démasqués par le cylindre distributeur de lumière D: sur le côté droit de la figure, après s'être réfléchi sur le prisme P_1, le faisceau traverse l'objectif O_1 qui forme l'image de la source sur la densité tare T, puis l'objectif O_3 identique à O_1 qui forme une nouvelle image sur les lèvres d'une fente variable F_1. Le faisceau lumineux est ensuite renvoyé après réflexion par le prisme P_5 sur la cathode de la cellule photoélectrique de mesure Cm.

Sur le côté gauche, le trajet est analogue. Un objectif O_2 forme l'image du filament sur le cliché photographique E dont on veut mesurer la densité. Un coin photométrique mobile C est interposé dans le faisceau. La lumière est ensuite reprise par l'objectif symétrique O_4 et une nouvelle image est formée sur la fente variable F_2. Puis par l'intermédiaire du prisme réflecteur P_6 le faisceau est dirigé sur la cathode de la cellule Cm.

Les 4 objectifs utilisés sont des objectifs de microscope Nachet dont l'ouverture numérique est 0,27 et le grossissement 10. La plage utile sur le cliché correspond à l'image de la fente donnée par l'objectif O_4 avec une réduction à 1/10. Un tambour gradué en 1/100 de mm permet de connaître la largeur de la fente et par suite celle

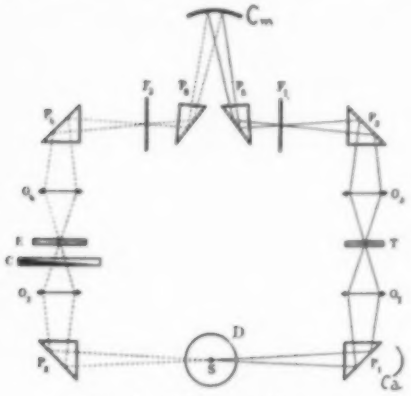


Fig. 1. Schéma optique.

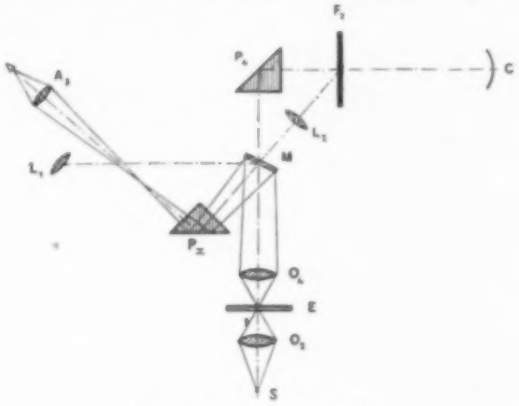


Fig. 2. Système de visée.

de son image. On peut explorer ainsi une bande de cliché de 3 μ de large sur 750 μ avec la source de lumière utilisée normalement. On peut également utiliser une plage d'exploration carrée de 30 $\mu \times 30$ μ.

La cellule employée est une cellule à gaz à cathode de coesium-antimoine dont la sensibilité spectrale est très voisine de celle de l'oeil en sorte que la mise au point visuelle reste correcte.

Un dispositif spécial est prévu pour faciliter la mise au point de l'image du cliché dans le plan de lèvres de la fente (Fig. 2). Entre l'objectif O_4 et le prisme P_4 un miroir M peut être introduit qui renvoie le faisceau sur un oculaire A_3. Cet oculaire constitue avec l'objectif O_4 un microscope que la manoeuvre de O_4 permet de mettre au point sur la granulation de cliché. La manoeuvre de O_2 permet d'amener en même temps l'image du filament de la source à être au point dans le plan de l'émulsion. Après escamotage du Miroir M la rotation de O_4 permet la mise au point de l'image brillante du filament ce qui entraîne celle de l'image du cliché, beaucoup moins brillante.

La projection du cliché sur la fente peut également être examinée avec un certain grossissement. En effet en même temps que le miroir M se trouve escamoté une lentille L_2, qui avec la lentille L_1 et l'oculaire A_3 constituent un système optique grossissant, est introduite dans le faisceau. Cet examen peut même être effectué lorsque l'appareil est en cours de fonctionnement.

Le coin utilisé est en verre neutre taillé, il est donc parfaitement linéaire; la densité maximum en lumière dirigée du coin normalement utilisé est égale à 2. A cause de l'effet diffusant des couches photographiques, les densités déterminées d'après la pente du coin ne correspondent pas aux densités mesurées en lumière diffuse sur un densitomètre. Les deux types de densité étant proportionnels il est facile d'étalonner pour un genre d'émulsion déterminé les déplacements du bras en densités diffuses. Avec les coins de 2, la largeur de l'enregistrement correspond à un intervalle de densité de 1,6 environ. Il est d'ailleurs possible de décaler l'ensemble de l'échelle des densités en agissant sur les fentes de façon que l'enregistrement corresponde par exemple à des densités comprises entre 1,4 et 3. On peut également remplacer le coin par un autre de pente plus faible. Dans les deux cas on est cependant limité par la diminution du flux et par conséquent de sensibilité qui en résulte.

La fréquence de modulation est de 420 périodes par seconde. Les 9 évidements du cylindre sont placés de telle manière que lorsqu'une voie est démasquée, l'autre est masquée et inversement. A l'équilibre la somme des flux lumineux passant par l'une ou l'autre voie et tombant sur la cellule est constante. Tout déséquilibre se traduit par une variation périodique du flux qui, agissant sur l'amplificateur commande la mise en mouvement du coin jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli.

Comme on l'a vu, à l'équilibre le flux total est constant: il n'y a donc aucune composante alternative dans les courants photoélectriques. Au contraire lorsqu'il y a un déséquilibre, le flux est modulé et la modulation résultante du courant est en phase avec celle du flux qui a la plus grande intensité lumineuse. C'est cette composante alternative du courant photoélectrique qui est utilisée pour commander le déplacement du coin dans l'un ou l'autre sens suivant sa phase.

Dispositif electronique

Le signal provenant de la cellule, préalablement amplifié, est appliqué à un tube T_1 (Fig. 3) monté en déphaseur de sorte qu'à la sortie de ce tube on obtient deux courants déphasés de 180° l'un par rapport à l'autre, ceux-ci sont de nouveau amplifiés puis sont écrêtés avant d'alimenter les circuits de grille des tubes T_2 et T_3.

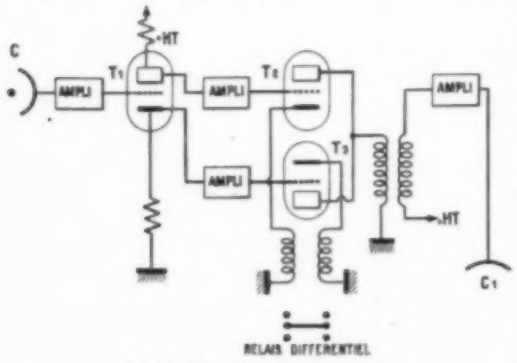


Fig. 3. Principe électronique.

La tension anodique appliquée à ces tubes est elle-même une tension alternative à 420 périodes qui est obtenue par amplification du courant d'une cellule auxiliaire qui reçoit une partie du flux de la voie de droite. Cette tension est donc en phase avec la lumière qui traverse la tare T. Ce montage fonctionne en discriminateur de phase, le courant dans chaque tube augmentant ou diminuant suivant que le signal sur la grille est en phase ou en opposition de phase avec la tension anodique.

En série avec ces tubes sont insérés les deux enroulements d'un relais différentiel qui commande le sens de marche du moteur d'entraînement du coin.

Quand l'équilibre lumineux est réalisé, les courants débités par les tubes T_2 et T_3 sont égaux et faibles, et le relais différentiel est à sa position d'équilibre.

Si l'équilibre est rompu dans un sens ou dans l'autre, le débit d'un des tubes T_2 ou T_3 augmente. Le relais différentiel est alors exité et commande la rotation du moteur du coin dans le sens propre à rétablir l'égalité des flux.

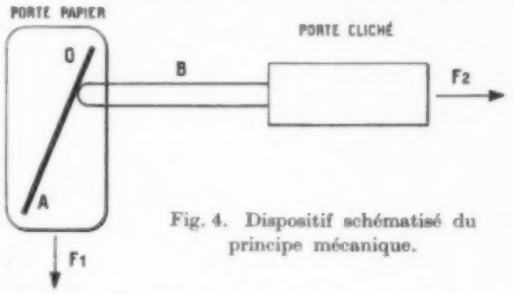


Fig. 4. Dispositif schématisé du principe mécanique.

La quantité de lumière reçue par la cellule à la position d'équilibre ne dépend pas de la densité mesurée. La sensibilité de l'appareil et sa précision restent donc constantes.

Avec le coin normalement employé un millimètre sur le papier représente un peu moins de 1/100 en densité, la précision du servomécanisme étant de l'ordre du demi-millimètre, l'appareil permet donc la lecture de densités à 5/1000 près et cela pour des densités comprises entre 0 et 4.

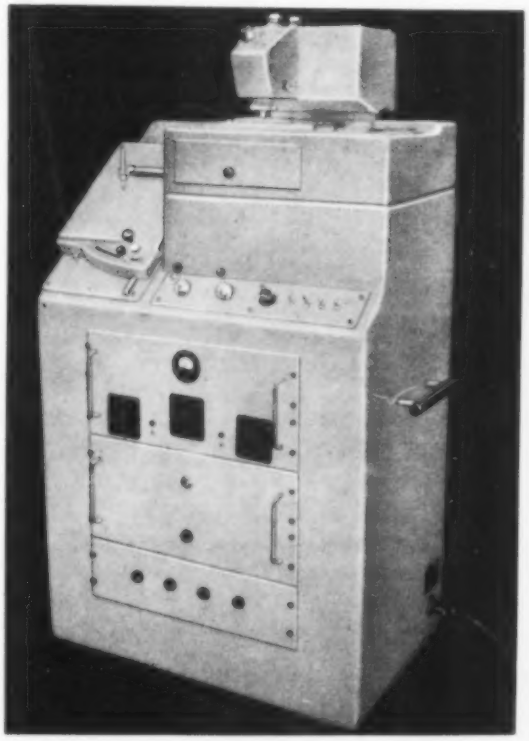


Fig. 5.

Dispositifs mécaniques

Le coin photométrique est lié directement à un bras traceur qui porte à son extrémité un stylo à bille. Les déplacements du bras sont ainsi inscrits directement sur une feuille de papier ordinaire.

Le couplage des mouvements du cliché et du papier d'enregistrement est assuré d'une façon très simple (Fig. 4). Une tige liée au chariot porte-plaque vient au contact d'une came placée sous le chariot porte-papier, celui-ci se déplace dans une direction perpendiculaire à celle du chariot porte-plaque. Il est possible en faisant varier l'angle de la came avec la direction du déplacement d'avoir un grandissement variable des abscisses du spectre. Des grandissements de 2,5 à 100 sont ainsi obtenus.

Arret chariot

L'appareil comporte un dispositif ingénieux qui permet de donner aux tables un mouvement relativement rapide lorsque les variations de densité sont progressives sans réduire la précision lorsque les variations brusques se présentent.

En effet, grace à ce dispositif, le mouvement de la table porte-papier et par conséquent celui du cliché n'est pas continu. Si le déséquilibre des deux flux dépasse une certaine valeur le mouvement est arrêté et n'est repris que lorsque le bras porte-coin a atteint la position d'équilibre des flux.

Ce résultat est obtenu en appliquant une fraction du signal à la grille d'une lampe amplificatrice qui lorsque le signal dépasse une certaine valeur excite un relais et coupe ainsi l'alimentation du moteur d'entraînement de la table.

Principaux avantages

Les principaux avantages de l'appareil sont les suivants:

Il ne comporte ni galvanomètre ou autre appareil de mesure délicat, ni éléments d'un entretien difficile comme les accumulateurs. Il est alimenté uniquement et

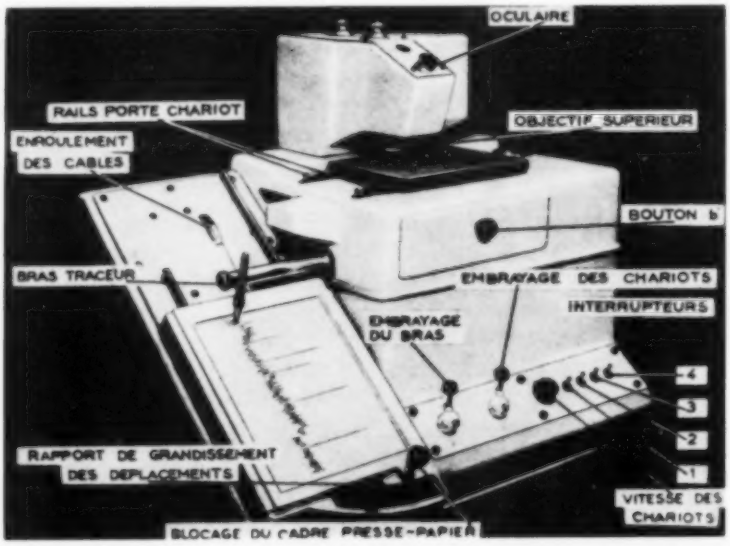


Fig. 6.

directement par le secteur. Sa mise en état de marche demande cinq minutes environ.

Les indications ne dépendent ni de la stabilité de la source lumineuse, ni de la proportionnalité du courant photoélectrique au flux lumineux, ni de la linéarité de la réponse de l'amplificateur.

Il permet le travail à la lumière du jour, l'enregistrement est constamment visible ce qui permet de le suivre en cours de fonctionnement.

Il donne directement l'enregistrement de la densité sur un papier ordinaire à échelle linéaire.

Sa précision, meilleure que 0,01 en densité, est la même quelque soit la densité.

La vitesse d'enregistrement est automatiquement réduite pour les variations rapides de densité.

VOL
5
1952/

La consommation en énergie électrique est très réduite (350 w). Il nécessite aucun entretien particulier. La partie électronique n'utilise que des tubes courants, dont le remplacement ne nécessite aucun choix préalable.

L'appareil possède un très bon pouvoir séparateur.

Les photographies suivantes représentent l'appareil tel qu'il est actuellement réalisé industriellement par Monsieur LERVAT, à la suite d'une étroite collaboration entre Monsieur le Professeur VASSY, Monsieur LERVAT et des Ingénieurs de la *Société Kodak Pathé*.

La vente de l'appareil est assurée par la *Société Kodak Pathé* à Paris pour la France et par les représentants de la *Société Fopex* pour les pays étrangers.

Résumé

On décrit un microdensitomè tre enregistreur présentant sur les appareils courants des avantages d'ordre théorique et d'ordre pratique. L'appareil utilise un principe analogue à celui de la pesée à tare constante. Ainsi ses indications ne dépendent ni de la stabilité de la source lumineuse, ni de le linéarité de la réponse de l'ensemble cellule et amplificateur. Du point de vue pratique, il est uniquement alimenté par le secteur et est immédiatement en état de marche. Il permet le travail à la lumière du jour. De plus, il donne directement la densité enregistrée sur papier ordinaire, avec une précision constante de 0,01 en densité.

Summary

A recording microphotometer is described with an electronic amplifier and a moving wedge, automatically operated to balance the measured beam. A lever which follows the movement of the wedge carriage ends in a ball-pen, and records the density of the area scanned with a variable magnification (between $\times 2{,}5$ and $\times 100$) of the traverse. The precision is said to be about 0,01 density units between 0 and 4. The instrument is operated from the mains, and needs only 5 minutes warming-up period.

VOL. 5 52/53

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 130 to 146. Pergamon Press Ltd., London

Ancora su talune determinazioni sensitometriche in spettrografia

O. Masi e B. Morello

Istituto Scientifico Tecnico E. Breda — Sesto S. Giovanni (Milano)

Premessa

Le ricerche sulle quali si riferisce in questa nota completano le determinazioni che hanno fatto oggetto di un precedente lavoro [1] e rispondono in modo sufficientemente conclusivo al quesito che là ci si era posti e cioè se e sino a qual punto con l'apparecchiatura in dotazione al nostro Laboratorio Spettrografico e con il materiale sensibile da noi generalmente usato era possibile introdurre i metodi di analisi assoluta.

La taratura delle lastre fotografiche è stata questa volta eseguita con il metodo della serie di righe omogenee dello spettro del Fe II. Si tratta di un metodo i cui fondamenti teorici sono ampiamente illustrati nella letteratura dal lavoro originale di Dieke [2] a quelli successivi, tra i quali ricordiamo [3], [4], [5], ma la cui applicazione nella pratica corrente non ha ricevuto, a quel che ci consta, una descrizione adeguata nè riferimenti sufficienti ad una rapida e sicura messa a punto in ogni singolo laboratorio.

Tabella 1. Serie di righe omogenee Fe II di taratura

Riga	I_{rel}	log I_{rel}
2783,69	6,40	0,806
2793,88	1,38	0,140
2799,28	1,00	0,000
2812,49	0,18	1,255
2819,33	0,19	1,278
2827,43	0,48	1,681
2828,63	1,09	0,037
2831,56	4,10	0,613

Le righe di ferro che si utilizzano per la taratura devono anzitutto soddisfare, come è noto, i seguenti requisiti:

1. essere tra loro „omogenee" e cioè avere valori di intensità relative costanti al variare, almeno centro limiti relativamente modesti, dei parametri elettrici del circuito di eccitazione;

2. trovarsi tutte in una zona spettrale di ampiezza limitata (una cinquantina di A), scevra da possibili coincidenze di righe di elementi comuni, non essere affette da fondo continuo intenso e/o variabile;

3. comprendere un intervallo di intensità abbastanza ampio (da 0,1 a 10 circa) così da poter descrivere tutta la curva caratteristica della lastra con una sola esposizione.

Il sottocomitato analisi spettrografica della *British Iron and Steel Research Association* (BISRA), ha consigliato tra le altre una serie di righe le cui intensità relative — che vanno controllate in ogni singolo laboratorio — sono state determinate da Sanders [6] (tabella 1).

La presente ricerca riferisce sulle misure di controllo che è opportuno eseguire, sulla precisione offerta dal metodo e raccoglie inoltre tutte le osservazioni che indirettamente o direttamente è possibile dedurre, durante le varie fasi della taratura, sulle caratteristiche delle lastre e sul comportamento dei generatori. Esula invece dal lavoro ogni controllo sulle condizioni di omogeneità delle righe.

Parte sperimentale

a) *Apparecchiatura*

Si sono utilizzate due distinte apparecchiature e precisamente:

1. spettrografo *Hilger* E 492 + generatore *Hilger* + settore *Hilger*

2. spettrografo *Zeiss* Qu 24 + generatore *Feussner* + settore di nostra costruzione.

Il fotometro adoperato è stato in ogni caso quello *Zeiss*.

Le condizioni sperimentali adottate sono descritte nella tabella 2.

Tabella 2. Dati sulle apparecchiature e sulle manipolazioni fotografiche

	Apparecchiatura 1	*Apparecchiatura 2*
Spettrografo	*Hilger* E 492	*Zeiss* Qu 24
Larghezza fenditura	mm 0,015	mm 0,010
Settore logaritmico	rapporto di esposizione 2:1	rapporto di esposizione 2:1 — giri al 1′ = 1050 — altezza gradini = 1 mm
Generatore	*Hilger* 1/4 kVA, 0,005 μF, 20000 V, senza induttanza	*Feussner* 0,35 kVA (schema assorbimento), 0,0033 μF, 15000 V, senza induttanza
Elettrodi	Fe + C	Fe + C
Lastre	*Ilford* T.F.H.T. *Ferrania* Fotom. Norm. *Ferrania* Ortocr. Spec. *Kodak* B 10 *Ilford* Zenith	*Ilford* T.F.H.T. *Ferrania* Fotom. Norm. *Gevaert* Scientia 23 D 56
Sviluppo	Metolo 1 g; sodio solfito (anidro) 13 g; idrochinone 2,2 g; sodio carbonato (anidro) 9 g; potassio bromuro 0,3 g; acqua fino a 1000 cc	
Tempo di sviluppo	90″ ± 1″	
Temperatura di sviluppo	20° C ± 0,5	
Fissaggio	Sodio tiosolfato 225 g; sodio solfito (anidro) 7,5 g; acido acetico glaciale 9 cc; allume di potassio 15 g; acqua distillata fino a 1000 cc	
Tempo di fissaggio	3′	
Fotometro	*Zeiss* (larghezza fenditura mm 0,50 — larghezza prefenditura mm 3)	

b) *Cenni teorici sulla curva D/log T*

Il procedimento seguito è schematizzato nella Fig. 1. Nel piano $D/\log T$ si tracciano tutti i diagrammi ottenuti per le diverse righe spettrali della serie; ad un livello determinato di densità si misurano gli intervalli $\Delta \log T$ tra una riga presa come riferimento e le altre della serie; a questi intervalli si dà, nella pratica sensitometrica, il nome di $\log I_{rel}$.

Si tratta in realtà di una funzione complessa dipendente dal coefficiente p di Schwarzschild. Consideriamo difatti (Fig. 2) due righe spettrali aventi intensità reali I_1 e I_2, le quali impressionino una lastra fotografica per tempi di esposizione rispettivamente T_1 e T_2 scelti in modo tale da provocare un uguale annerimento D_2

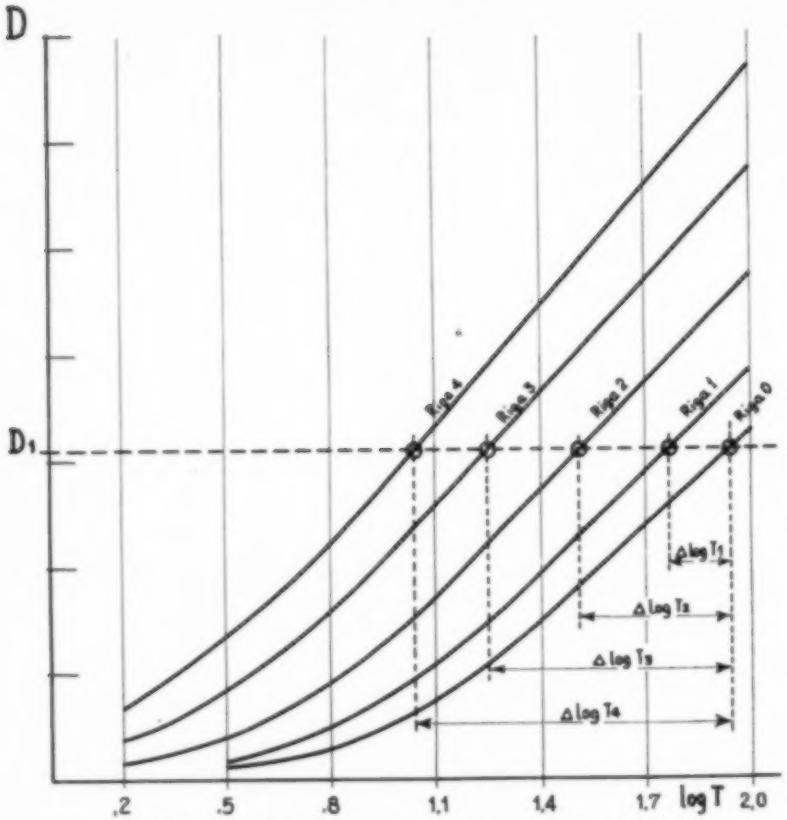


Fig. 1. Schema del procedimento per la determinazione delle I_{rel}.

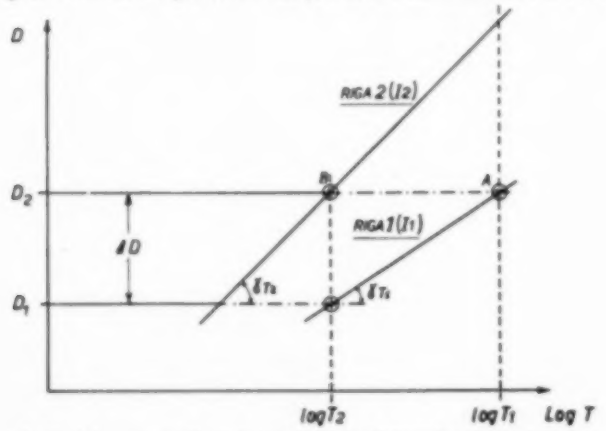


Fig. 2. Mancanza di reciprocità nella determinazione delle I_{rel}.

nei due casi; se si intende con E_{eff} l'esposizione efficace [7] ([8], pag. 110) e si suppone p funzione delle intensità

$$E_{eff} = I_1 T_1^{p_1} = I_2 T_2^{p_2}$$

da cui

$$p_1 \log T_1 - p_2 \log T_2 = \log I_2 - \log I_1;$$

se p_1 p_2, non è realizzata la condizione di parallelismo tra le due curve, e quindi

$$\left(\log T_1 - \frac{p_2}{p_1} \log T_2\right) = \frac{1}{p_1} (\log I_2 - \log I_1), \tag{1}$$

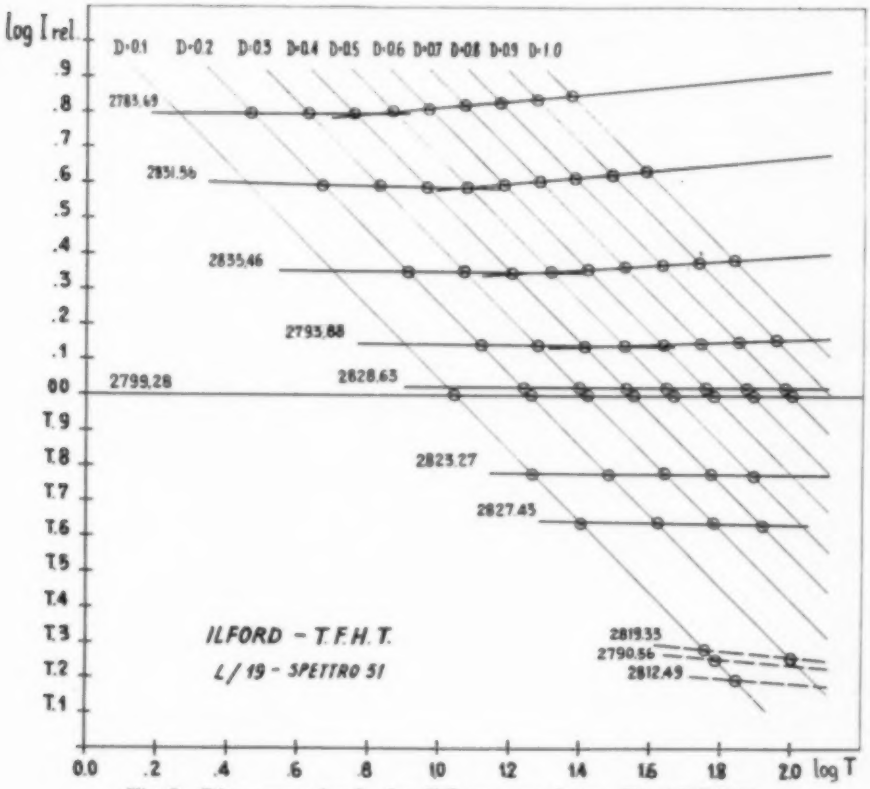


Fig. 3. Diagramma $\log I_{rel}/\log T/D$ per una lastra *Ilford* T.F.H.T.

cioè non solo il punto B corrispondente a D_2 ed I_2 avrà una ascissa inferiore di $\frac{1}{p_1}(\log I_2 - \log I_1)$ rispetto al punto A corrispondente a D_2 ed I_1, ma il valore di intensità relativa misurato dipenderà anche dal livello di densità scelto.

D'altro canto

$$(\log I_2 + p_2 \log T_2) - (\log I_1 + p_1 \log T_1) = \varphi(\Delta D),$$

$$(\log I_2 - \log I_1) = \varphi(\Delta D) - (p_2 - p_1) \log T_2$$

e cioè

$$p_2 = \frac{\varphi(\Delta D)}{\Delta \log T} = \varphi(\gamma_T). \tag{2}$$

Se ne deduce che se i γ_T della serie sono uguali tra loro, saranno anche i p uguali tra loro e la [1] assume la forma

$$\Delta \log T = \frac{1}{p} (\log I_2 - \log I_1) \tag{3}$$

che è indipendente dal livello di densità. Nel caso particolare $p = 1$ le intensità dedotte per via fotografica corrispondono alle intensità vere.

Per queste considerazioni non pare logico supporre, per la particolare lastra in esame, un p ipotetico indipendente dal livello di densità; il che si tradurrebbe, in pratica, nel tracciare nel piano $D/\log T$ delle rette parallele alla retta fondamentale, sulla base di un solo punto sperimentale per ogni riga spettrale e precisamente di quello del gradino non indebolito. La determinazione delle I_{rel} utilizzando tutti

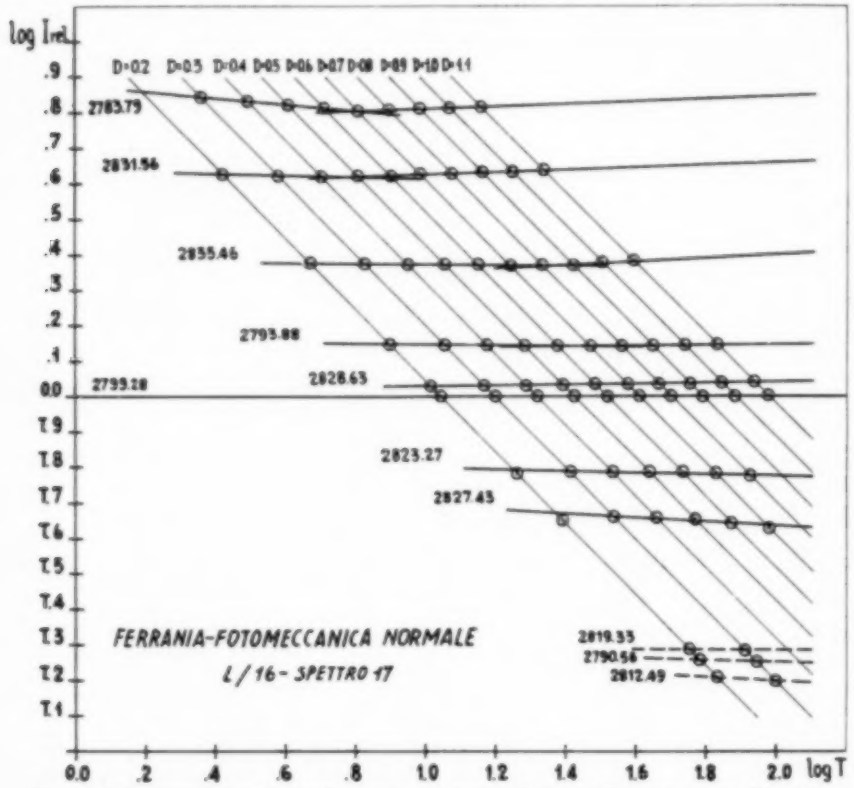


Fig. 4. Diagramma $\log I_{rel}/\log T/D$ per una lastra *Ferrania* Fotomeccanica Normale.

i punti sperimentali è d'altronde assai utile anche ai fini di una più completa valutazione delle caratteristiche della lastra, con una definitiva maggior precisione nei valori delle I_{rel}.

A prescindere da una formulazione quantitativamente rigorosa, che esula d'altronde dal tema specifico di questa ricerca, le relazioni tra D, $\log I_{rel}$ e $\log T$ sono rappresentate graficamente, per alcuni tipi di lastra e per le righe spettrali della serie* nelle Fig. 3, 4 e 5 nelle quali le curve caratteristiche vengono tracciate in funzione dei tre suddetti parametri.

* A quelle elencate in tabella 1 sono state aggiunte la riga 2790,56 FeI, e le righe 2823,27 FeI, 2835,46 FeI rispettivamente usate da S. D. Steele (Babcock & Wilcox) e da K. Dixon (W. Jessop & Sons).

Diagrammi di questo tipo permettono alcune previsioni sui possibili errori analitici che possono aversi per effetto di p. Consideriamo per esempio i metodi spettroquantitativi nei quali il ΔY della coppia analitica è basato sulla misura della „separazione" tra le righe della coppia stessa ([9], pag. 21): è evidente che i ΔY così rilevati sono riproducibili-per quanto dipende dal p-solo se misurati sempre allo stesso livello di D; i metodi invece che si fondano sul confronto interno saranno anch'essi affetti da errori con il variare dei livelli delle densità delle due righe della

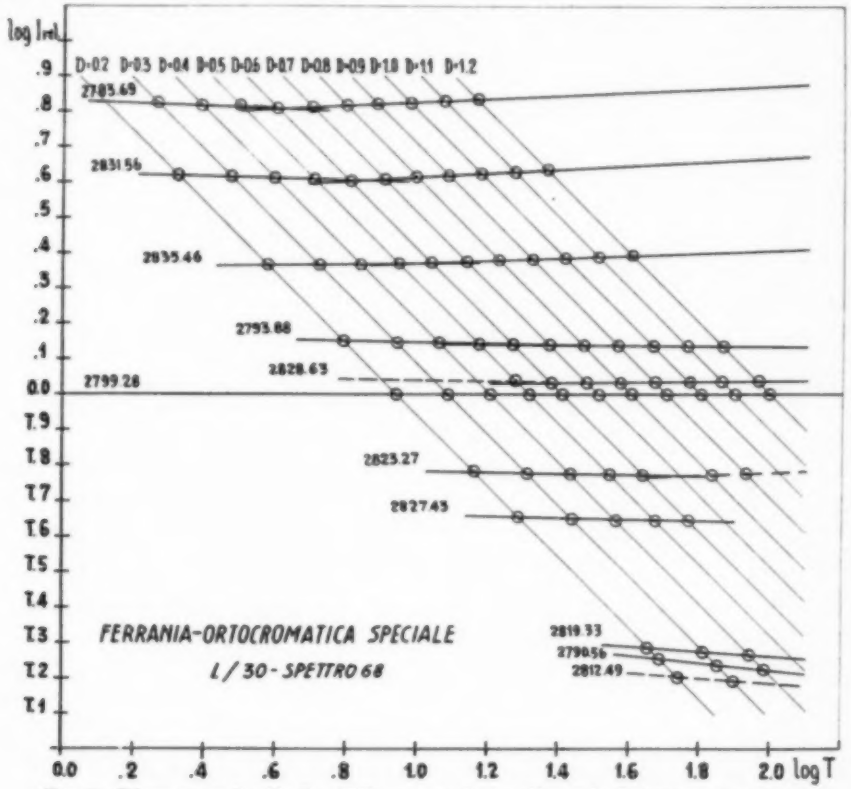


Fig. 5. Diagramma $\log I_{rel}/\log T/D$ per una lastra *Ferrania* Ortocromatica Speciale.

coppia: il che può dipendere sia da una variazione grossolana del „tempo cronologico" di esposizione, che da una possibile variazione del „tempo effettivo" di esposizione e cioè della somma dei tempuscoli elementari durante i quali si è avuta la emissione delle righe analitiche; scarti analoghi si possono pure verificare se variano, da uno spettro all'altro, le intensità delle righe analitiche e cioè il numero di atomi emittenti.

I diagrammi in Fig. 3, 4 e 5 consentono di calcolare in ogni caso — supposta = 1 la pendenza della retta analitica — i possibili errori percentuali che sono proporzionali, come è evidente, alla differenza tra le intensità delle righe della coppia.

c) *Determinazione sperimentale delle* I_{rel}

Con le due apparecchiature a nostra disposizione e per alcuni tipi di lastre più usate in spettrochimica, si sono ottenuti i valori di $\log I_{rel}$ che sono riportati nelle

Tabella 3. Valori di $\log I_{rel}$ *per diversi tipi di lastra, ottenuti con l'apparecchiatura 1*

Righe	*Ilford T.F.H.T.*		*Ferrania Fotom. Norm.*		*Ferrania Ortocrom. Speciali*		*Kodak B 10*	
	$\log I_{rel}$	$\sigma \log I$	$\log I_{rel}$	$\sigma \log I$	$\log I_{rel}$	$\sigma \log I$	$\log I_{rel}$	$\sigma \log I$
2783,69	0,802	0,009	0,811	0,0158	0,833	0,0106	0,816	0,0182
2831,56	0,591	0,0069	0,610	0,0115	0,616	0,012	0,603	0,0113
2835,46	0,357	0,007	0,365	0,0085	0,380	0,0094	0,361	0,0083
2793,88	0,137	0,0044	0,140	0,0081	0,145	0,0077	0,144	0,0084
2828,63	0,016	0,0023	0,027	0,0068	0,029	0,006	0,020	0,0029
2799,28	0,000	—	0,000	—	0,000	—	0,000	—
2823,27	I,786	0,0098	I,788	0,0116	I,786	0,009	I,780	0,0155
2827,43	I,647	0,011	I,645	0,0165	I,649	0,0091	I,636	0,0148
2819,33	I,302	0,016	I,290	0,0165	I,291	0,0184	I,282	0,0143
2790,56	I,269	0,021	I,264	0,0177	I,255	0,0175	I,256	0,0159
2812,49	I,210	0,022	I,204	0,0325	I,187	0,013	I,191	0,0117

tabella 3 e 4 assieme ai corrispondenti scarti quadratici $\sigma_{\log I}$*; dall'esame comparativo dei dati sperimentali si deduce che:

1. i valori diversi del coefficiente p spiegano i diversi valori delle I_{rel} per i diversi tipi di lastra corrispondenti alla stessa riga

2. il diverso tipo di eccitazione giustifica i diversi valori delle I_{rel} corrispondenti alle stesse righe, per lo stesso tipo di lastra e con le due apparecchiature;

3. la quasi assoluta proporzionalità tra i $\sigma_{\log I}$ ed i $\log I_{rel}$ per tutti i tipi di lastre sembra dipendere sostanzialmente dalla variabilità del p, che è resa evidente da misure di $\sigma\gamma_T$ sulla stessa lastra, su lastre della stessa emulsione e su lastre dello stesso tipo, ma di diverso numero di emulsione (tabella 5);

* Riassumiamo nel prospetto che segue i simboli degli scarti quadratici riportati nel testo, la loro definizione e la formula con la quale sono stati calcolati; per dettagli sull'argomento rimandiamo a [15]

Simbolo	*Definizione*	*Calcolato con l'espressione*
σ_f	Scarto quadratico medio delle letture fotometriche espresso in densità, calcolato come media su 2 serie di 20 letture di 2 righe a diversa densità	$\sigma_f = \sqrt{\frac{\Sigma(\Delta D)^2 + \Sigma(\Delta D')^2}{2 \times 19}}$
σ_l	Scarto quadratico medio dovuto alla lastra, espresso in densità e depurato dell'errore fotometrico	$\sigma_l = \sqrt{\frac{\Sigma(\Delta D)^2}{n-1} - \sigma_f^2}$
σ_{tot}	Scarto quadratico medio totale espresso in $\Delta \log I$ nel piano $D/\log I_{rel}$	$\sigma_{tot} = \sqrt{\frac{\Sigma(\Delta \log I)^2}{n-1}}$
σ_g	Scarto quadratico medio dovuto al generatore	$\sigma_g = \sqrt{\sigma_{tot}^2 - (\sigma_l^2 + \sigma_f^2)}$
$\sigma\gamma_T$	Scarto quadratico medio del γ nel piano $D/\log T$	$\sigma\gamma_T = \sqrt{\frac{\Sigma(\Delta\gamma_T)^2}{n-1}}$
$\sigma\gamma_I$	Scarto quadratico medio del γ nel piano $D/\log I_{rel}$	$\sigma\gamma_I = \sqrt{\frac{\Sigma(\Delta\gamma_I)^2}{n-1}}$
$\sigma \log I$	Scarto quadratico medio nella determinazione dei valori di $\log I_{rel}$	$\sigma \log I = \sqrt{\frac{\Sigma(\Delta \log I_{rel})^2}{n-1}}$

Tabella 4. Valori di $\log I_{rel}$ *per diversi tipi di lastra, ottenuti con l'apparecchiatura 2*

Righe	*Ilford T.F.H.T.*		*Ferrania Fotom. Normali*		*Gevaert 23 D 56*	
	$\log I_{rel}$	$\sigma \log I$	$\log I_{rel}$	$\sigma \log I$	$\log I_{rel}$	$\sigma \log I$
2783,69	0,892	0,0161	0,903	0,0177	0,888	0,0189
2831,56	0,664	0,0160	0,680	0,0117	0,654	0,0173
2835,46	0,410	0,0137	0,411	0,0110	0,395	0,0116
2793,88	0,151	0,0069	0,152	0,0080	0,146	0,0086
2828,63	0,050	0,0058	0,054	0,0056	0,044	0,0059
2799,28	0,000	—	0,000	—	0,000	—
2823,27	1,856	0,0139	1,858	0,0152	1,874	0,0104
2827,43	1,649	0,0123	1,645	0,0178	1,660	0,0085
2819,33	1,321	0,0240	1,330	0,0175	1,360	0,0155
2790,56	1,288	0,0262	1,284	0,0117	1,316	0,0233
2812,49	1,253	0,0206	1,247	0,0102	1,273	0,0187

Tabella 5. Valori di $\sigma\gamma_T$ *per una lastra e per un'emulsione*

Tipo di lastra	*Lastra N.°*	$\sigma\gamma_T$ *per la riga 2783,69*	
		una lastra	*una emulsione*
Ilford T.F.H.T.	L/17	0,0114	0,0125
	L/18	0,0097	
Ferrania Fotomecc. Normali . . .	L/14	0,0445	0,0588
	L/15	0,0550	
Ferrania Ortocrom. Speciali	L/27	0,0244	0,0282
	L/28	0,0367	
Kodak B 10	L/20	0,0423	0,0353
	L/22	0,0109	
Gevaert Scientia 23 D 56			0,0417

4. i valori indicati per le *Kodak* B 10 sono da considerarsi orientativi a causa del livello di densità generalmente troppo elevato*.

d) *Altre cause di errore nella determinazione sperimentale delle* I_{rel}

Gli altri errori che si commettono nella determinazione fotografica delle intensità relative sono sostanzialmente dovuti alla disomogeneità della gelatina, alla non costanza del generatore e, per un'aliquota generalmente piccola, all'errore fotometrico.

Indicando con σ_l lo scarto quadratico medio dei valori di densità, con σ_g lo scarto in intensità dovuto al generatore, con σ_f lo scarto delle letture al fotometro e con σ_{tot} lo scarto totale avremo per la nota proprietà additiva delle varianze,

$$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_l^2 + \sigma_g^2 + \sigma_f^2} \qquad (4)$$

* Pur non potendo precisare in modo teoricamente rigoroso nè sperimentalmente corretto il concetto di „tempo di esposizione critico" o equivalente, gli AA. ritengono assai probabile che — ove i tempi di esposizione superino certi valori limiti — la forma del diagramma sensitometrico possa notevolmente scostarsi dall'andamento consueto.

Le curve $D/\log T$ corrsipondono all'allineamento medio dei punti caratteristici; il che in pratica si ottiene facendo in modo che per ogni tratto rettilineo la somma

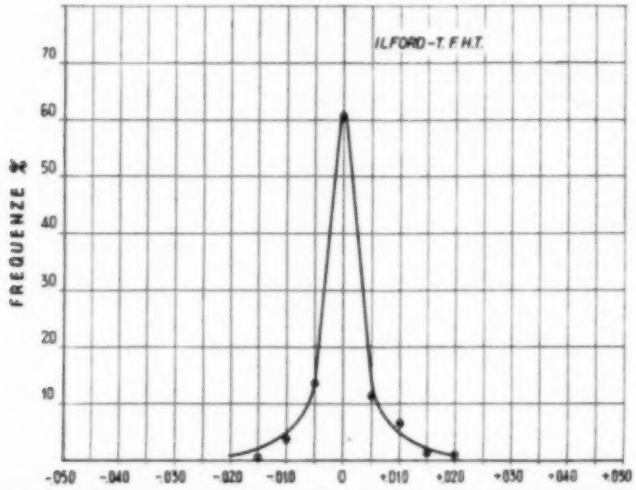


Fig. 6. Distribuzione delle frequenze percentuali degli scarti in densità nel piano $D/\log T$ per lastre *Ilford* T.F.H.T.

degli scarti negativi sia circa uguale alla somma degli scarti positivi dei punti sperimentali. La distribuzione dei punti è casuale e non dipende da particolari livelli

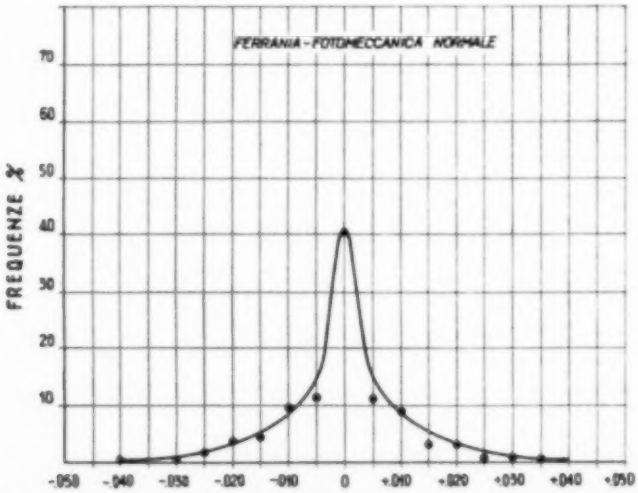


Fig. 7. Distribuzione delle frequenze percentuali degli scarti in densità nel piano $D/\log T$ per lastre *Ferrania* Fotomecc. Norm.

di D; essa si può considerare determinata dall'effetto globale di queste cause di disomogeneità [1]:

1. disomogeneità zonale della gelatina (macro-errore),
2. disomogeneità locale della gelatina (micro-errore).

Per quanto concerne le emulsioni esaminate in questo lavoro si dimostra sperimentalmente che la distribuzione degli scarti è praticamente gaussiana e non dipende, per esempio, dai particolari livelli di densità considerati. Nelle Fig. 6, 7, 8 e 9 sono riportati i diagrammi delle distribuzioni delle frequenze percentuali per diversi tipi di lastre e nella Fig. 10 è riprodotto un diagramma σ_l/D che mette in evidenza l'indipendenza da D degli scarti trovati, almeno per il tipo di lastra indicato.

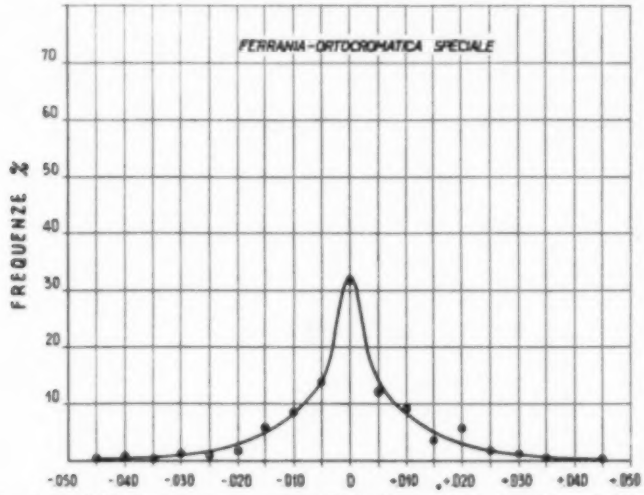


Fig. 8. Distribuzione delle frequenze percentuali degli scarti in densità nel piano D/log T per lastre *Ferrania* Ortocrom. Speciali.

Si sono ottenuti così dei σ_l la cui esattezza numerica è sufficientemente confermata dai corrispondenti valori desunti dalla letteratura più recente [10], [11], [12], alcuni dei quali sono stati riportati nella tabella 6.

È da notare, per quanto in particolare riguarda le lastre *Ferrania* Fotomeccaniche Normali, il notevole accordo che sussiste con i nostri precedenti rilievi eseguiti su lastre annerite in luce bianca con illuminazione uniforme: da taluni autori si era avanzata qualche riserva su misure del genere.

È evidentemente possibile valutare la disuniformità della gelatina anche con misure dirette [14]; se ne accenna quì in breve a conforto dei dati della tabella 6 riservando ad altra occasione una trattazione specifica dell'argomento.

Tabella 6. Riepilogo di alcuni σ

Tipo di lastra	σ_l	σ_g		σ_f	σ_{tot}	
		appar. 1	*appar. 2*		*appar. 1*	*appar. 2*
Ilford T.F.H.T.*	0,00409	0,00356	0,00966	0,00165	0,00524	0,0106
Ferrania Fotomecc. Normali . .	0,00901	0,00333	0,00879	0,00165	0,00975	0,0127
Ferrania Ortocrom. Speciali . .	0,0120	0,00341		0,00165	0,0126	

* I corrispondenti valori ottenuti da altri ricercatori per l'apparecchiatura 1 sono:

$\sigma_l = 0{,}0016 \div 0{,}0021$ [10] $\quad \sigma_l = 0{,}003 \div 0{,}004$ [11]

$\sigma_g = 0{,}0002 \div 0{,}004$ [10] $\quad \sigma_f = 0{,}003$ [10] (fotometro *Hilger*).

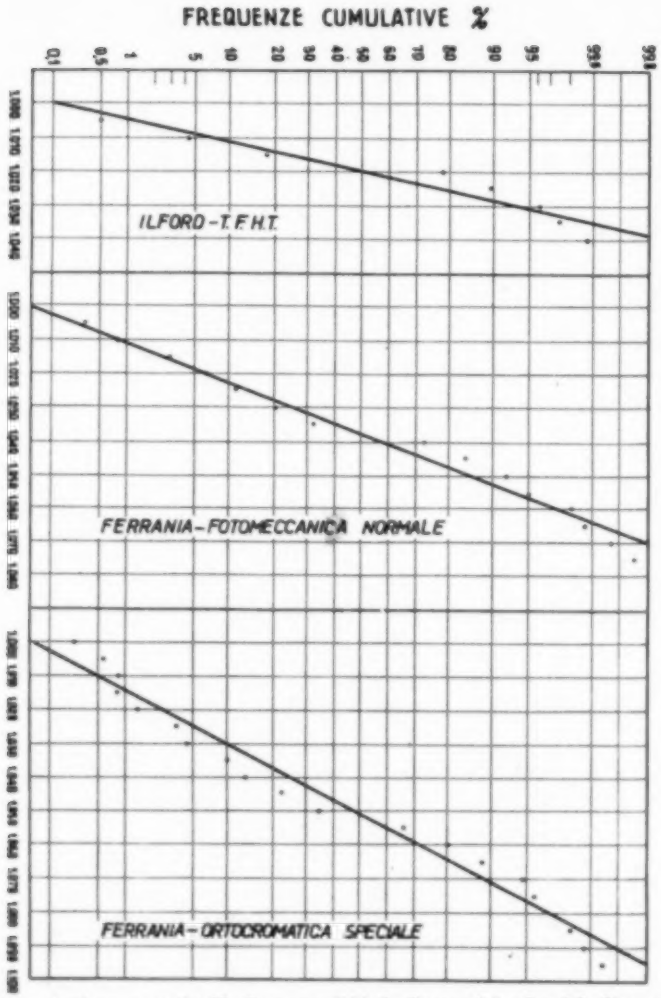


Fig. 9. Rappresentazione secondo K. Daeves [13] degli scarti in densità diagrammati nelle Fig. 6, 7 e 8.

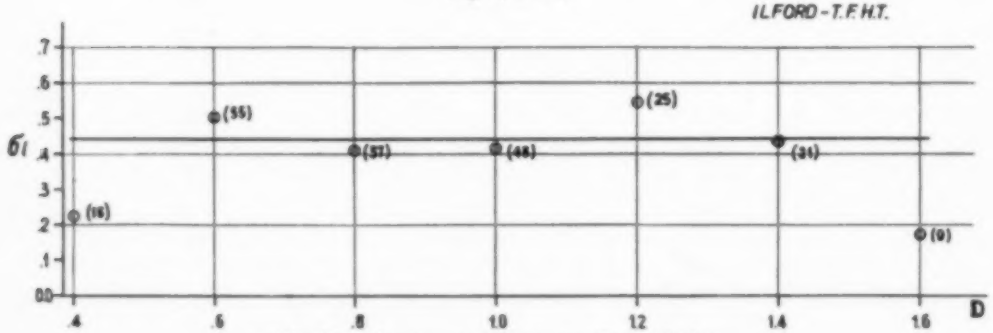


Fig. 10. Diagramma σ_i/D per un tipo di lastra.

Si ricavano ingrandimenti su lastra, $\times 500$, delle zone interessanti della lastra originaria e si misura, ad occhio o per mezzo di microfotogrammi, la distribuzione dei

Fig. 11. Ingrandimento della riga 2831,56 (lastra *Ilford* T.F.H.T. L/19) $\times$ 500.

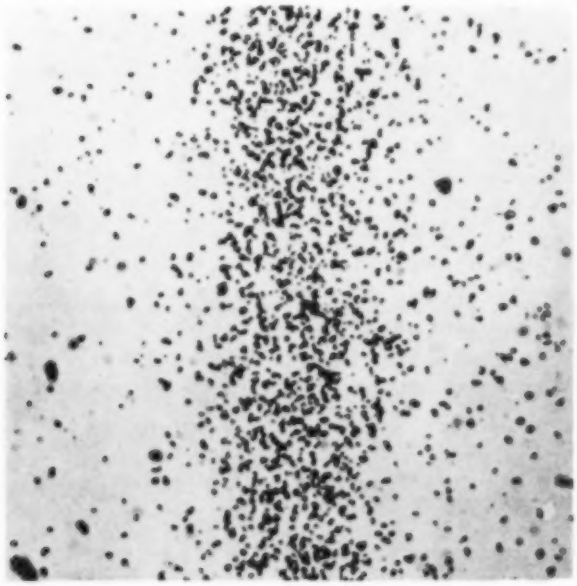


Fig. 12. Ingrandimento della riga 2831,56 (lastra *Ferrania* Fotomecc. Norm. L/16) $\times$ 500.

granuli di alogenuro d'argento. Lo schema di misura da noi adottato si può così descrivere: scelta una riga di densità non troppo elevata ($D = 0{,}1 \div 0{,}2$), cioè

tale da vedere i granuli risolti ad ingrandimento $\times 500$, si stabilisce sull'ingrandimento una zona lungo l'asse centrale della riga spettrale presa in esame (Fig. 11 e 12), nel nostro caso di mm 50×3 (corrispondente sulla lastra originaria a mm $0{,}1 \times 0{,}006$). Questa zona è stata fotometrata per tratti con apparecchio autoregistratore *Zeiss* (fend. $0{,}08 \times 0{,}2$ mm) ottenendo dei microfotogrammi, ciascuno ricoprente mm^2 7,5 corrispondente sulla lastra a mm^2 3×10^{-5}; si valuta su ogni microfotogramma il numero di granuli di argento anneriti inclusi nel tratto esplorato e si esprime infine la disuniformità della gelatina come scarto di numero di granuli di argento anneriti per unità di superficie.

Il procedimento è stato applicato ad una lastra *Ilford* T.F.H.T. e ad una *Ferrania* Fotomeccanica Normale: i valori degli scarti quadratici medi ottenuti sono rispettivamente di 1,27 e 2,73, che stanno tra di loro nello stesso rapporto dei corrispondenti valori della tabella 6.

Dagli stessi microfotogrammi si può determinare, con misure planimetriche, la sezione media di un granulo medio; prime misure orientative hanno dato $4{,}34 \pm 0{,}02$. 10^{-6} mm^2 per una *Ferrania* Fotomeccanica Normale e $0{,}16 \pm 0{,}012 \times 10^{-6}$ mm^2 per una *Ilford* T.F.H.T.

Per il calcolo del σ_f dell'apparecchiatura 2 ci si è basati su serie di 20 letture di due righe di diversa densità (0,820—0,550): il risultato è riportato nella tabella 6 assieme a quello ottenuto da [10] per il fotometro dell'apparecchiatura 1.

La misura del σ_{tot} si ricava infine dai diagrammi $D/\log I$, esprimendo in $\Delta \log I$ gli scarti dei punti sperimentali dal diagramma. Nella tabella 6 è riportato il σ_g dei 2 generatori usati nella presente ricerca. Va precisato al riguardo che il σ_g ottenuto mediante la (4) è ancora affetto da un errore residuo dovuto alla lastra ed alla fotometria dal quale si potrebbe depurare calcolando, per i singoli valori di intensità, lo scarto medio dalla media $\sigma_m = \sqrt{\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{n}}$ in cui n è il numero dei punti sperimentali utilizzati nel tracciare i singoli diagrammi $D/\log T$: infatti la precisione con cui è determinata la linea media è funzione, oltrechè della dispersione, del numero di punti. Questo coefficiente σ_m è però trascurabile, almeno in prima approssimazione, specie nel caso, come il presente, di dati comparativi.

I diagrammi $D/\log I$ permettono pure la misura del $\sigma\gamma_I$, riportato per alcuni tipi di lastre in tabella 7.

Tabella 7. Valori di $\sigma\gamma_I$ per una lastra e per una emulsione

Tipo di lastra	*Lastra N.°*	$\sigma\gamma_I$ *una lastra*	$\sigma\gamma_I$ *una emulsione*
Ilford T.F.H.T.	L/17	0,0066	0,0163
	L/18	0,011	
Ferrania Fotomecc. Normali . . .	L/14	0,0289	0,0418
	L/15	0,0164	
Ferrania Ortocrom. Speciali	L/27	0,0109	0,0255
	L/28	0,0200	
Kodak B 10	L/20	0,0027	0,0177
	L/22	0,0223	
Gevaert Scientia 23 D 56			0,0304

I valori di σ_{tot} e di $\sigma\gamma_I$ hanno un'importanza analitica evidente; in particolare, supposto uguale all'unità il fattore K di proporzionalità nella relazione fondamentale $\Delta Y = K \log C\% + x$, gli scarti in $\Delta \log I$, per essere calcolati tra righe tutte dello stesso elemento e tutte omogenee, rappresentano certamente il minimo errore nella determinazione quantitativa che sia ottenibile con quel particolare tipo di generatore e di lastra.

e) *La porzione curva del diagramma D/log I*

È infine da sottolineare che nel calcolo delle varie grandezze e dei diversi coefficienti di errore, le determinazioni che si riferiscono a valori di densità inferiori al livello di soglia sensitometrica (sono in genere le righe aventi una $I_{rel} < 1$) possono avere evidentemente una minore precisione, essendo esse il risultato, in ultima analisi, di interpolazioni grafiche, nel piano $D/\log T$, tra punti che appartengono a diverse porzioni di una curva. Che in effetti questo avvenga si deduce direttamente dalle tabella 3 e 4 nelle quali $\sigma_{\log I}$ più elevati si hanno appunto per le righe aventi $I_{rel} < 1$.

Anche entro questi limiti la conoscenza delle I_{rel} di righe a bassa intensità consente però una determinazione, sufficientemente precisa e di notevole interesse analitico, della porzione curva del diagramma sensitometrico.

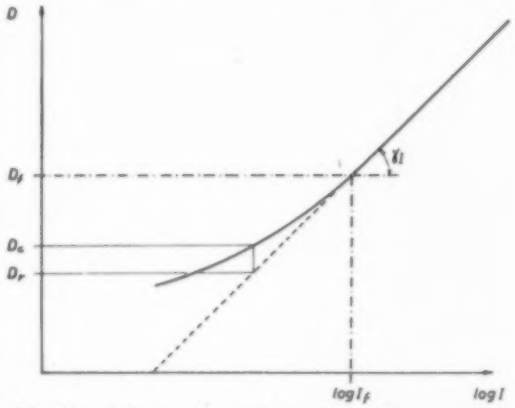


Fig. 13. Schema di raddrizzamento di una curva $D/\log I$. × 500

Per motivi di brevità rimandiamo ad una prossima trattazione una esposizione di risultati sperimentali specifici. Anticiperemo solo che:

1. Le equazioni analitiche della parte curva (Fig. 13) si possono esprimere con una equazione del tipo

$$D_c = K_1 (\log I - \log I_f)^2 + K_2 (\log I - \log I_f) + D_f$$

nella quale i coefficienti assumono, per lastre dello stesso numero di emulsione, i valori della tabella 8 Con lastre di altro numero di emulsione abbiamo riscontrato:

a) per le *Ilford* T.F.H.T. una notevole concordanza con i valori tabellati

b) per le *Ferrania* Fotomeccaniche Normali, una certa correlazione tra i K ed il γ_I; per esempio, per l'emulsione N.° 7787 $K_1 = 0{,}4033$, $K_2 = 0{,}9289$ (e $\gamma_I = 0{,}94 \pm 0{,}06$), mentre per l'emulsione 7699 $\gamma_I = 1{,}12 \pm 0{,}06$;

Tabella 8. Coefficienti dell'equazione della porzione curva nel diagramma D/log I

Coeff.	*Ilford T.F.H.T. (em. 7197 D)*	*Ferrania Fotom. Normali (em. 7699)*	*Ferrania Ortocrom. Speciali (em. 33912)*	*Kodak B 10 (em. SV 14 M)*	*Gevaert Scientia 23 D 56 (em. 50348 E)*
K_1	0,4531	0,5375	0,5187	0,7437	0,675
K_2	0,93125	1,1025	0,965	1,295	1,1525
D_f	0,5±0,05	0,6±0,05	0,5±0,05	0,6±0,05	0,5±0,05

2. le equazioni di raddrizzamento assumono la forma

$$D_r = \gamma_I \left(- K' + \sqrt{K'' - K''' (D_f - D_c)} \right) + D_f$$

con valori di K' K'' K''' indicati in tabella 9.

Tabella 9. Coefficienti dell'equazione di raddrizzamento delle porzione curva nel diagramma D/log I

Coeff.	*Ilford T.F.H.T. (em. 7197 D)*	*Ferrania Fotom. Normali (em. 7699)*	*Ferrania Ortocrom. Speciali (em. 32912)*	*Kodak B 10 (em. SV 14 M)*	*Gevaert Scientia 23 D 56 (em. 50348 E)*
K'	1,0277	1,0256	0,9302	0,8706	0,8537
K''	1,0561	1,0518	0,8653	0,75795	0,7288
K'''	2,207	1,8606	1,9275	1,3446	1,4795

Il presente lavoro fa parte di un programma di ricerche iniziato presso l'I.S.T.E.B. ed in parte svolto anche nel laboratorio spettrografico della *W. Jessop & Sons Ltd.*, di Sheffield. Al CNR — che con la concessione di una borsa di studio ad uno di noi (O.M.) ha reso possibile tale permanenza —, al Direttore del *BSA Research Centre* Mr. D. A. Oliver, M. Sc., F. Inst. P., F.I.M., al Capo di quel laboratorio spettrografico Mr. K. Dixon gli *AA.* hanno il gradito dovere di esprimere il loro ringraziamento.

Va pure ricordato, per la collaborazione nella parte sperimentale, il tecnico sig. C. Capozzo del nostro laboratorio.

Appendice

Per la presente ricerca sono state utilizzate le seguenti lastre ed eseguite le letture fotometriche a fianco indicate:

N.° 11	*Ilford* T.F.H.T.	con letture	1,576
N.° 8	*Ferrania* Fotomeccaniche Normali	con letture	1,551
N.° 4	*Ferrania* Ortocrom. Speziali	con letture	850
N.° 3	*Kodak* B 10	con letture	777
N.° 3	*Gevaert* Scientia 23 D 56	con letture	437
N.° 3	*Ilford* Zenith	con letture	554
N.° 32			5,745

Sono stati tracciati 985 diagrammi in $D/\log T$ e 319 diagrammi in $D/\log I$. Da queste misure „fondamentali" sono state calcolate le diverse grandezze riportate nel testo come dettagliatamente indicato nel prospetto:

Tipo di lastra	*Emulsione N.°*	*Numero di lastra*	*Numero di misure*	*Grandezze calcolate*
Ilford T.F.H.T.	7197 D	5	9	$\log I_{rel}$ (tabella 3)
	7197 D	5	229	σ_I (tabella 6; Fig. 6, 9, 10)
	7197 D	5	187	σ_{tot} (tabella 6)
	7197 D	5	14	$\sigma\gamma_T$ (tabella 5)
	7197 D	5	14	$\sigma\gamma_I$ (tabella 7)
	7197 D	1	6	$\sigma\gamma_T$ (tabella 5)
	7197 D	1	6	$\sigma\gamma_I$ (tabella 7)
	7298 C	6	13	$\log I_{rel}$ (tabella 4)
	7298 C	6	261	σ_{tot} (tabella 6)

VOL 5 1952/

Tipo di lastra	*Emulsione N.°*	*Numero di lastra*	*Numero di misure*	*Grandezze calcolate*
Ferrania Fotomeccaniche Normali	7699	5	13	$\log I_{rel}$ (tabella 3)
	7699	5	271	σ_l (tabella 6, Fig. 7, 9)
	7699	5	240	σ_{tot} (tabella 6)
	7699	5	16	$\sigma\gamma_T$ (tabella 5)
	7699	5	16	$\sigma\gamma_I$ (tabella 7)
	7699	1	6	$\sigma\gamma_T$ (tabella 5)
	7699	1	6	$\sigma\gamma_I$ (tabella 7)
	7787	3	9	$\log I_{rel}$ (tabella 4)
	7787	3	156	σ_{tot} (tabella 6)
Ferrania Ortocrom. Speciali	33912	4	11	$\log I_{rel}$ (tabella 3)
	33912	4	326	σ_l (tabella 6; Fig. 8, 9)
	33912	4	327	σ_{tot} (tabella 6)
	33912	4	20	$\sigma\gamma_T$ (tabella 5)
	33912	4	20	$\sigma\gamma_I$ (tabella 7)
	33912	1	6	$\sigma\gamma_T$ (tabella 5)
	33912	1	6	$\sigma\gamma_I$ (tabella 7)
Kodak B 10	SV 14 M	3	14	$\log I_{rel}$ (tabella 3)
	SV 14 M	3	14	$\sigma\gamma_T$ (tabella 5)
	SV 14 M	3	14	$\sigma\gamma_I$ (tabella 7)
	SV 14 M	1	6	$\sigma\gamma_T$ (tabella 5)
	SV 14 M	1	6	$\sigma\gamma_I$ (tabella 7)
Gevaert Scientia 23 D 56	50348 E	3	9	$\log I_{rel}$ (tabella 4)
	50348 E	3	9	$\sigma\gamma_T$ (tabella 5)
	50348 E	3	9	$\sigma\gamma_I$ (tabella 7)

VOL. 5 52/53

Sommario

Dopo una breve descrizione del metodo di taratura delle lastre fotografiche mediante una serie di righe spettrali tra loro omogenee, sono stati individuati ed esaminati diversi fattori che possono influenzare la determinazione dei valori di intensità relative.

La costanza di taluni di questi fattori dipende dall'uniformità delle caratteristiche sensitometriche, quella di altri dalla stabilità delle condizioni di eccitazione degli spettri; è perciò possibile dedurre dei confronti tra lastre e generatori di diverso tipo.

Per la presente ricerca si è fatto ricorso alla serie di righe Fe II utilizzate dal Sottocomitato della British Iron and Steel Research Association (BISRA).

Sono state adoperate due distinte apparecchiature: la prima costituita da uno spettrografo *Hilger* E 492 e da un generatore *Hilger*; la seconda da uno spettrografo *Zeiss* Qu 24 e da un generatore *Feussner*. Le lastre esaminate appartengono ai tipi *Ilford* T.F.H.T., *Ferrania* Fotomeccanica Normale e Ortocromatica Speciale, *Kodak* B 10 e *Gevaert* 23 D 56.

La determinazione delle intensità relative risulta dipendere dal coefficiente p di SCHWERZSCHILD, dalla disomogenità della gelatina, dalla non costanza del generatore e, per un'aliquota generalmente piccola, dall'errore fotometrico. L'influenza del coefficiente p è resa manifesta da misure di $\sigma\gamma_T$, mentre la disuniformità della lastra (σ_l) è espressa come scarto quadratico medio dalle rette medie dei valori di densità nel piano $D/\log T$. L'errore fotometrico è valutato come scarto quadratico medio (σ_f), espresso in densità, in due serie di 20 letture di due righe a diversa densità. La variabilità del generatore (σ_g) è ricavata dalla $\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_g^2 + \sigma_l^2 + \sigma_f^2}$ nella quale il σ_{tot} è ricavato dai diagrammi $D/\log I$, esprimendo in $\Delta \log I$ gli scarti dei punti sperimentali dal diagramma.

Di ognuna di queste cause di errore è possibile valutare, con l'ausilio di opportune rappresentazioni grafiche, il contributo all'errore analitico finale.

Sono state infine stabilite le equazioni delle porzioni curve dei diagrammi $D/\log I$ e quelle relative alle operazioni di raddrizzamento di tali porzioni ai fini di una loro più agevole utilizzazione pratica.

Summary

Plate calibration with a group of homologous lines gives more accurate results than the use of a step sector. Using two different source units and two spectrographs the effect of these on plate calibration curves for several different types of plate has been explored, the measurements made for this purpose are also statistically evaluated to give estimates of the variability due to the plate emulsion, to the spectral source, and to microphotometry. The importance of reciprócity law failure and the use of algebraic transformations to extend the linear portions of calibration curves are also discussed with adequate data.

Bibliografia

[1] Masi, O. e Rossi, C.; La Metallurgia Italiana, 1950 (No. 11, nov.) 403–409. [2] Dieke, G. H., W. P. B. Res. Proj. NRC–525, John Hopkins Univ. [3] Sawyer, R. S. e Vincent, H. B.; J. Opt. Soc. Amer. 1943 **33** (No. 5) 247–251. [4] Levy, S.; J. Opt. Soc. Amer. 1944 **34** (No. 8) 447–454. [5] Fast, E.; J. Opt. Soc. Amer. 1946 **36** (No. 7, luglio) 424–426. [6] Dixon, K.; La Metallurgia Italiana, 1951 (No. 9) 374–378. [7] Fagioli, O.; Nuovo Cimento, 1936 **13** (No. 3). [8] Nachtrieb, N. H.; Principles and practice of spectrochemical analysis, McGraw-Hill Book Co, 1950. [9] Mitchell, R. L.; The spectrographic analysis of soil, plants and related materials — Commonwealth Bureau of Soil Science, Harpenden, 1948. [10] Shirley, H. T., Elliot, E., Meeds, J.; J. Iron Steel Inst. 1947 (No. 11) 391–409. [11] Spiegelberg, P.; Jernk. Ann., 1947 (No. 5) 181–191. [12] Argyle, A., Price, W. J.; J. Res. Div. Brit. Cast. Iron Res. Assoc. Report 205, aprile 1948. [13] Daeves, K.; Stahl u. Eisen, 1951 (No. 9) 430–433. [14] Falla, L.; Journées Intern. Sci. Photogr. (Zürich, Avril 1948) 69–78 — *ed.* Rev. Opt. Theor. Instr. Paris, 1950. [15] Brownlee, K. A.; Industrial Experimentation — H.M.S.O., London 1949.

VOL
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 147 to 157. Pergamon Press Ltd., London

Sulla unificazione nell'analisi spettrografica di acciai mediamente legati

C. Rossi e R. Intonti

Lavoro in collaborazione del Centro Ricerche Spettrochimiche dell' A.I.M. — Relazione a cura di C. Rossi e R. Intonti.

Il presente lavoro è stato impostato e diretto da O. Masi dell'*Istituto Scientifico Tecnico E. Breda (ISTEB)* ed è stato eseguito in collaborazione con le seguenti persone e Laboratori:

Baldi, F. *(Falck)*
Di Giacomo, E. *(Ass. Controllo Combustione)*
Ferraresi, M. *(ILVA-LOVERE)*
Intonti, R. *(Istituto Superiore di Sanità)*
Masperi, D. e Devoti, A. *(Ansaldo)*
Mazzoleni, C. *(Metallurgica Bresciana)*
Nuciari, T. *(Istituto Sperimentale Metalli Leggeri)*
Panebianco, B. *(I.N.A. — Mori)*
Parlati, V. *(S.I.A.C.)*
Pastore, P. *(FIAT — Mirafiori)*
Pennavaja, S. e Ascoli, V. *(Istituto Sperimentale Ferrovie Stato)*
Pestelli, V. *(FIAT — S I M A)*
Portalupi, A. *(RIV)*
Riva, F. e Scalise, M. *(Alfa Romeo)*
Rosetta, S. *(FIAT — Grandi Motori)*
Spinedi, P. *(Istituto Metallurgia Università Roma)*
Staccioli, G. e Simoncelli, M. V. *(Ditta Staccioli — Roma)*.

La preparazione dei campioni è stata effettuata dai tecnici dell' ISTEB. Il Rossi ha curato, durante la sua permanenza all' ISTEB e sotto la guida di O. Masi, l'elaborazione dei risultati sperimentali inviati dai singoli sperimentatori e Laboratori citati.

La presente relazione che è frutto di un esame più approfondito dell'ingente massa dei dati raccolti è stata eseguita presso il *Laboratorio di chimica dell'Istituto Superiore di Sanità* da C. Rossi in collaborazione con R. Intonti.

Introduzione

Gli spettroscopisti che si occupano di analisi per emissione si sono generalmente formati in laboratori industriali di controllo e perciò è spesso mancato l'ambiente adatto per una loro completa formazione e per un'affinamento critico dei metodi di analisi. Inoltre mancanza in passato di Associazioni e di Riviste specializzate ha impedito un proficuo scambio di idee e di esperienze, cosicchè, anche per semplici analisi isolate, ogni spettroscopista ha dovuto adattare, con un dispendioso lavoro di messa a punto, le poche norme fornite dalle Ditte costruttrici di apparecchiature. Inoltre, tra le tante difficoltà continuamente da superare, c'è quella, essenziale per un metodo non assoluto, di procurarsi adatti campioni tarati. Negli ultimi anni perciò nei vari Paesi in cui si era sviluppato l'uso della spettroscopia di emissione, sono sorte delle Associazioni che hanno in programma di risolvere le suddette

difficoltà su piano nazionale e possibilmente su piano internazionale (BISRA; BNFMRA, *Institute of Physics* ed altre in Inghilterra; G.A.M.S. in Francia).

E'appunto da una tale esigenza di collaborazione che è sorto il *Centro Ricerche Spettochimiche* in seno all'*Associazione Italiana di Metallurgia*, ed il lavoro in oggetto è stato proprio quello che ha segnato l'inizio della sua attività, la costituzione formale del Centro essendo avvenuta a lavoro già iniziato. Tale fatto, se è servito a dare fin dall'inizio concretezza al principio di collaborazione del Centro, ha costituito un certo svantaggio per questo primo lavoro. Infatti mentre lo scopo di messa a punto definitiva di un metodo richiedeva la collaborazione di un gruppo ristretto di Laboratori (possibilmente vicini geograficamente), il desiderio dell' ISTEB di servirsi del suddetto lavoro per avviare una collaborazione su scala nazionale tra i laboratori di analisi per emissione, ha portato ad allargare al massimo il numero dei partecipanti. In conseguenza la parte organizzativa e di elaborazione è risultata appesantita e ritardata senza che la vasta mole dei dati sperimentali si prestasse a una rigorosa trattazione statistica. Infatti come si mostrerà in seguito, tali risultati sono in parte eterogenei, contrariamente a quanto si era sperato di ottenere con le norme fissate.

Lavoro preparatorio

Condizioni di analisi adottate

Il presente lavoro risulta da una applicazione collettiva di una serie di norme sperimentali che erano state precedentemente fissate dall' ISTEB per costituire un metodo rapido di carattere industriale per l'analisi spettrografica di acciai a medio e basso contenuto di elementi in lega.

Sui criteri che hanno determinato la scelta delle diverse prescrizioni sperimentali si riportano qui alcuni cenni essenziali.

L'apparecchiatura usata è costituita da un generatore di alta tensione Heraus II tipo *Feussner*, uno spettrografo Qu 24 *Zeiss* ed un fotometro per righe spettrali *Zeiss*. Il lavoro in collaborazione è stato esteso a tutti quei laboratori che possiedono tale apparecchiatura, che in Italia è la più diffusa, riservando ad un programma successivo l'estensione ad altri tipi in condizioni corrispondenti.

La resistenza in serie al primario del trasformatore di alta tensione è stata tenuta a valori più bassi di quelli normalmente previsti dalla Ditta, senza per altro dar luogo ad inconvenienti. Per tensioni della rete di alimentazione di Volt 120, 145, 200, 220 si sono fissati valori per la resistenza di rispettivi Ohm 10, 20, 35, 45. Si è così ottenuta a parità di altre condizioni, una scintilla più intensa.

Come limiti di oscillazione della tensione di alimentazione si è fissato $\pm 2\%$.

Le varianti effettuate rispetto alle norme sperimentali consigliate dalla *Zeiss* (AV/4) risultano dalla tabella 1.

Le differenze maggiori si riscontrano nella adozione dell'elettrodo piano, del contro-elettrodo di alluminio e del filtro a tre gradini, e nelle manipolazioni fotografiche.

Le ragioni di queste modifiche sono sostanzialmente di ordine pratico. Per esempio, l'uso dello elettrodo piano e del contro-elettrodo permette un'analisi rapida con campioni di qualsiasi forma e dimensione, purchè offrano una superficie piana di scarica, sufficientemente estesa, senza d'altronde costituire di per sè, come hanno dimostrato le misure di Török (che ne ha per primo consigliato l'adozione) particolare motivo di errore.

Tabella 1. Indicazioni Zeiss AV 4 ed indicazioni ISTEB

	Zeiss	*ISTEB*
Forma degli elettrodi	Barrette cilindriche ø mm 3,5 — spigoli leggerm. arrotondati	Elettrodo di acciaio: superf. piana — Controelettrodo di Al: barretta cilindrica ø mm 3,5
Distanza fra elettrodi	2 mm	0,9 mm
Imagine intermedia	per 2900 Å (96/302)	id.
Diaframma intermedio	2 mm	rettangolare 5 × 15 mm
Fenditura spettrog.	0,020 mm	0,015 mm
Diaframma spettrog.		1:15
Eccitazione	12 KV; C = 3000 cm; L = 800 000 cm	id.
Prescarica	4′	6′
Posa	1′—2′	1′ e 30″
Lastre		*Ferrania* Fotomeccanica normale
Sviluppo		R 22 *Ferrania* a 23° C tempo 1′ 30″
Fissaggio		F 1 *Ferrania* — tempo 3′
Filtro	*Zeiss* a tre gradini Trasparenze: luce bianca	u.v. (2600—3400 Å)
	gradino 0 100 circa	100 circa
	gradino 1 20 circa	40 circa
	gradino 2 4 circa	15 circa

Coppie analitiche: Fe I 3399,3/Ni I 3414,8
Fe II 2926,6/Mn II 2939,3
Fe I 2689,2/Cr II 2677,16
Fe I 2518,1/Si I 2516,1

Le coppie analitiche del Ni e Si sono fotometrate nel gradino zero; quelle del Mn e Cr nel gradino 1.

Per ciascuno dei quattro elementi si è scelto un gradino del filtro che permette, con i campioni e le modalità adottate, di ottenere annerimenti compresi nel tratto rettilineo della curva sensitometrica.

Il materiale fotografico e le condizioni di sviluppo sono stati fissati in modo da ottenere un elevato contrasto.

Come larghezza della fenditura di illuminazione del fotometro si è fissato 2 mm (da misurarsi sul piano della cella) perchè con una minore è difficile centrare la riga sulla fenditura della cella fotoelettrica che è stata scelta uguale a 0,50 mm.

Per altri dati costruttivi delle apparecchiature si è tenuto nota delle differenze eventualmente presentate, ma non si sono manifestate influenze apprezzabili. Per esempio la differenza tra fotometro di tipo normale e quello di tipo rapido influisce solo sulla comodità d'uso, perchè per la parte ottica essi sono quasi uguali.

Campioni tipo

Composizione: le concentrazioni (tabella 2) sono state fissate in modo da potere con 5 campioni costruire un diagramma utile per la maggior parte degli acciai a medio e basso contenuto di Ni, Cr, Mn, e Si.

La percentuale totale degli elementi aggiunti è costante tranne che nella colata 7. *Preparazione dei campioni:* gli acciai tipo sono stati prodotti con un forno ad induzione da 15 kg con rivestimento in dolomite. La carica è stata effettuata con neofer e ferroleghe. L'acciaio è stato colato in lingottiere di ghisa e lasciato raffreddare in esse. Il lingottino è stato fucinato al maglio da 500 kg con riscaldo a 1100°, a piattina di sezione 12 ×30 mm e raffreddato sotto sabbia. Il prelevamento dei campioni noti ed incogniti è stato eseguito tagliando da ogni barra dei parallelepipedi.

Tabella 2.
Analisi chimiche di 5 acciai tipo

Colata	Mn %	Si %	Cr %	Ni %
1/	1,80	1,55	1,15	1,03
2/	2,71	0,41	2,48	0,60
3/ e 6/	1,12	0,31	1,62	2,23
4/ e 5/	0,69	0,62	0,42	4,58
7/	0,23	0,10	0,19	0,38

Analisi chimica: I valori inizialmente comunicati dall' ISTEB (e poi corretti leggermente per alcune concentrazioni), sono stati confermati dalla media delle analisi chimiche eseguite da altri laboratori. I valori riportati nella tabella 2 sono quelli assunti come definitivi.

Analisi metallografica: con i normali metodi di indagine non si è rilevata alcuna sensibile differenza strutturale tra i diversi campioni.

Parte sperimentale eseguita in collaborazione

L'analisi spettrografica consisteva per ogni laboratorio nell'eseguire su una lastra tre spettri per ogni campione noto o incognito. Venivano riportate su carta con le due scale logaritmiche le medie di ciascuna terna di rapporti delle deviazioni galvanometriche relative alla coppia di righe analitiche. Nel caso però che l'oscillazione massima nella terna (cioè la differenza tra il rapporto maggiore ed il minore) fosse superiore al 10% della media della terna, questa non veniva utilizzata, e solo se si avevano due rapporti molti simili si utilizzava la media di questi due, ammettendo per l'altro un errore accidentale.

Note le concentrazioni chimiche, si costruiva il diagramma analitico e da questo si ricavavano le concentrazioni incognite.

A seconda che il laboratorio disponeva di porta-lastre da cm 6 ×24 o da 9 ×24, esso ricevette quattro campioni ed una incognita, oppure 5 campioni e tre incognite.

Dato il numero elevato (18) di laboratori partecipanti, ci si è in genere limitati alla esecuzione di tre lastre ciascuno.

Le lastre ed i contro-elettrodi di alluminio sono stati forniti dall' ISTEB per garantire l'omogeneità del materiale.

Revisione dei dati sperimentali e interpretazione dei risultati

Controlli fotometrici: le lastre eseguite da ciascun laboratorio sono state rifotometrate dall'ISTEB e poi dal laboratorio della Falck o dell'*Alfa Romeo*.

Per le righe analitiche che apparivano troppo o troppo poco annerite sono state calcolate le densità.

I controlli fotometrici sono stati in genere eseguiti secondo le norme prefissate tranne alcuni casi in cui è stato necessario fotometrare una serie di righe in un gradino differente da quello prefissato per l'elemento in esame.

Criteri di riporto grafico: si è trovato opportuno riportare i dati fotometrici originali e di primo e secondo controllo su un nuovo foglio di carta logaritmica, in modo che il

criterio di tracciamento del diagramma analitico fosse lo stesso per le tre fotometrie e per tutti i laboratori. Si è usata carta con una base logaritmica uguale a 20 cm.

Va però notato che il criterio di tracciamento dei diagrammi, importante se si deve costruire con pochi punti sperimentali un diagramma curvo, non ha grande influenza se si ottengono (come è possibile con le norme fissate) punti sperimentali che si collocano con dispersione normale molti vicini a diagrammi rettilinei.

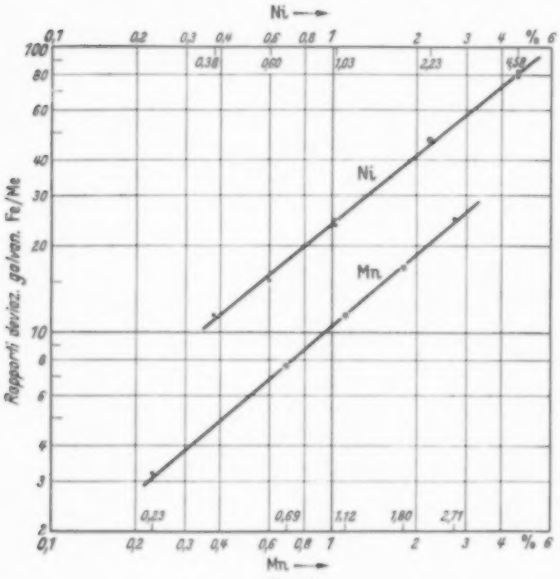


Fig. 1.

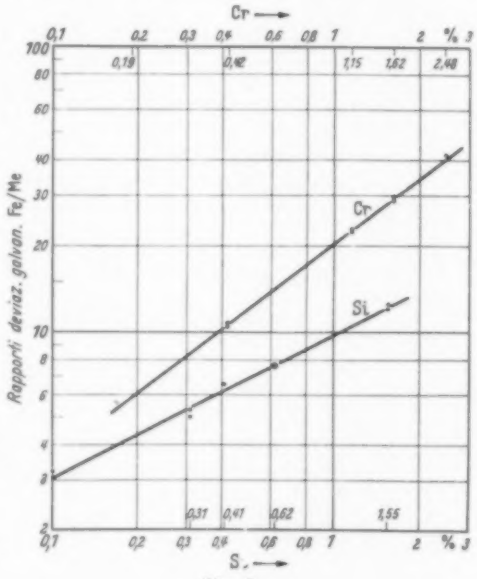


Fig. 2.

La retta analitica è stata tracciata in modo che le distanze da essa ai punti rappresentativi fossero le minori possibili e poco differenti tra loro. A titolo di esempio si riportano (Fig. 1 e 2) i quattro diagrammi analitici ricavati da una lastra di un laboratorio del gruppo: i punti racchiusi con un cerchietto indicano due valori sperimentali coincidenti.

Tabella 3. Scarti medi percentuali tra valori spettrografici e chimici del Mn *e* Cr
(Per quattro Laboratori con tre lastre ciascuno)

Elemento	*Lastre*	*Laboratori*				*Media generale*
		I	*II*	*III*	*IV*	
Mn	a)	2,8	1,6	3,4	0,8	
	b)	3,8	1,4	4,2	0,8	
	c)	1,6	2,0	2,3	4,3	
	media	2,7	1,6	3,3	2	2,4
Cr	a)	1,6	1,6	4,5	2,6	
	b)	2,8	5,6	4,1	1,6	
	c)	3,6	3,6	3,2	2,0	
	media	2,6	3,6	3,9	2,1	3,0

Trattazione statistica dei risultati: una trattazione statistica di tutti i risultati del lavoro non è possibile perchè molti sono ancora affetti da evidenti errori sistematici. Per quelle analisi che non presentano tali errori si può prendere come misura della dispersione dei risultati lo scarto medio dei campioni-tipo espresso in percentuale dell'elemento in esame, cioè la media degli scarti percentuali dei valori spettrografici da quelli chimici.

Tabella 4. Scarti medi percentuali tra valori spettrografici e chimici del Ni, Mn, Cr, Si
(Per quattro Laboratori con tre lastre ciascuno)

Elemento	*Lastre*	*Laboratori*			*Media generale*
		V	*VI*	*VII*	
Ni	a)	1,6	7,6	8	
	b)	5,2	3,8	4	
	c)	5,8	4,2	5,9	
	media	4,2	5,2	6	5,1
Mn	a)	0,4	3,4	2,6	
	b)	2,2	1,9	2,4	
	c)	1,4	2,6	1,6	
	media	1,3	2,6	2,2	2
Cr	a)	0,8	4,6	2,6	
	b)	1,4	3,2	4,5	
	c)	8,2	1,7	2,6	
	media	3,4	3,2	3,2	3,3
Si	a)	2,4	10,5	3,8	
	b)	6,6	7,0	4,6	
	c)	6,2	8,4	5,6	
	media	5,1	8,6	4,7	6,1

Si ottengono in tal caso valori vicini a quelli trovati dallo ISTEB nel lavoro di messa a punto del metodo, cioè circa 3% per il Mn ed il Cr, e 5% per il Ni ed il Si.

Nella tabella 3 sono riportati gli errori medi percentuali, per il Mn ed il Cr, di quattro laboratori (con tre lastre ciascuno).

Nella tabella 4 sono riportati gli errori medi percentuali per il Ni, Mn, Cr e Si, di altri tre laboratori.

A titolo indicativo sono invece riportati nella tabella 5 gli scarti percentuali per il Mn ed il Cr, di tutti gli altri laboratori. Tali scarti sono conseguenza di errori sistematici che risultano generalmente evidenti esaminando i relativi dati fotometrici ed i diagrammi analitici. Non sono invece riportati gli scarti percentuali del Ni e del Si nei casi ove erano evidenti errori sistematici dovuti a cause di cui si riferisce nel successivo paragrafo.

Tabella 5. Medie per tre lastre degli scarti percentuali tra valori spettrografici e chimici del Mn e Cr
(Per undici Laboratori)

Elemento	*Laboratori*										
	VIII	*IX*	*X*	*XI*	*XII*	*XIII*	*XIV*	*XV*	*XVI*	*XVII*	*XVIII*
Mn	7,6	4,3	2,9	4,4	4,3	8,1	3,1	4,7	6,3	4,4	3,2
Cr	4,3	5,5	3,9	4,7	3,6	5,4	4,6	5,3	3,8	7,7	5,5

Principali cause di errore riscontrate

(a) *Limiti di risposta rettilinea della lastra*

La necessità di escludere valori di densità $D(= \log A_0/A)$ inferiori a 0,5 e di considerare critici i valori tra 0,5 e 0,7 si rivela in numerosi casi. Per esempio la riga analitica del Si del campione con 0,10% Si anche con densità 0,6 circa, dà luogo ad

un rapporto Fe/Si, maggiore del normale, provocando quindi una flessione del diagramma analitico con concavità verso l'alto.

Nella tabella 6 ciò si mostra numericamente con dati ricavati da quattro lastre. Nella prima colonna sono i valori medi dell'annerimento della riga analitica del Si (media della terna di spettri) nella seconda colonna sono i valori dei rapporti di deviazione che si otterrebbero per la suddetta concentrazione assumendo un diagramma rettilineo. Nella terza colonna sono i rapporti delle deviazioni trovati (media della terna relativa ad uno stesso campione).

Tabella 6. Rapporti di deviazioni interpolati e trovati per campioni con 0,10 % Si. Insufficienza dell'annerimento D_{Si}

D_{Si}	*Rapporto di deviazioni*	
	interpolato	*trovato*
0,60	0,24	0,37
0,55	0,33	0,49
0,53	0,21	0,31
0,62	0,18	0,26

Tabella 7. Rapporti di deviazioni relativi a tre campioni 1,03 % Ni spettrografati sulla stessa lastra. Insufficienza di annerimento nel gradino 0 della riga analitica di riferimento (Fe)

D_{Fe}		*Rapporto delle deviazioni*		
			Trovato	
grad. 0	*grad. 1*	*Interpolato*	*grad. 0*	*grad. 1*
0,31	1,0	2,55	1,84	2,33
0,36	1,1	2,55	2,10	2,56
0,34	1,0	2,55	2,10	2,55

Nella tabella 7 si vede come un campione può presentare incidentalmente una riga analitica di riferimento (Fe) troppo debole, se fotometrata nel gradino prescritto, per cui il rapporto trovato è minore di quello calcolato assumendo il diagramma come rettilineo.

(b) *Misure fotometriche*

Si può dire in generale che con una fotometria accurata parecchi risultati sono migliorati.

(c) *Cause di errore accidentale*

Numerose cause di errore possono intervenire accidentalmente ed alterare notevolmente i risultati analitici. Se esse influiscono solo su qualche incognita è ben difficile rivelarle.

Un parzialo controllo è quello di esaminare la costanza dei rapporti delle deviazioni nella terna di spettri che, secondo le norme fissate, si eseguiscono per ogni campione. Una differenza tra il rapporto maggiore ed il minore, superiore al 10 % della media della terna, è indice di un risultato molto sospetto.

Per esempio per il campione Si 0,31 % si è trovata una terna in cui i rapporti decrescono così: 0,69 — 0,62 — 0,58. Analogamente si comporta sulla stessa lastra il campione con 0,62 %, Si.

In questi casi si nota che la scarica non si è ancora stabilizzata, ma tende a farlo, cosicchè il rapporto tende al valore corrispondente al diagramma rettilineo. Altre volte invece la variazione del rapporto non è monotona e perciò la causa è di natura accidentale.

Conclusioni

1. L'omogeneità tra i campioni di una stessa colata è confermata dall'assenza di campioni che scartano in modo costante, e dal fatto che lo scambio dei campioni tra alcuni laboratori non ha rilevato alcuna differenza entro i limiti di sensibilità del- l'analisi.

2. Per ottenere diagrammi analitici rettilinei per questo tipo di lastre si è messa in evidenza la necessità di utilizzare annerimenti superiori a 0,6.

3. Riproducibilità delle condizioni sperimentali.

E'da notare che nel presente lavoro si sono avuti da alcuni laboratori annerimenti per una stessa riga fino a 10 volte quelli ottenuti da altri laboratori (vedi tabella 8).

Tabella 8. Annerimento della riga Fe II 2926,6 misurato su una lastra (al gradino 1) di ciascun Laboratorio

Laboratori. . .	IV	V	X	XIII	VII	XI	VI	XII	IX
Densità	0,43	0,44	0,55	0,61	0,66	0,66	0,66	0,67	0,70

Laboratori. . .	XIV	XVII	XVIII	II	III	I	VIII	XVI	XV
Densità	0,75	0,90	0,92	1,08	1,25	1,33	1,35	1,40	1,47

Tale fatto unito a quello dei differenti valori avuti per il rapporto di annerimento tra una riga di scintilla ed una di arco (Fe II 3077,17/Fe I 3075,72) e alle differenti pendenze per i diagrammi analitici, ottenuti nei vari laboratori (vedi tabella 9), indica che sussistevano in essi differenze nelle condizioni sperimentali le cui cause non sono state completamente identificate.

Particolarmente significative in tal senso sono le tabelle 10 e 11, in cui sono riportate le concentrazioni indici (cioè le concentrazioni corrispondenti ad un rapporto di annerimenti della coppia analitica uguale all'unità). Le lastre a cui si riferiscono i suddetti valori sono le stesse delle tabelle 3 e 4.

Si rileva che le concentrazioni indici di tali lastre, pur essendo queste regolari come errori medi, differiscono sensibilmente da un laboratorio all'altro. Poichè sulle concentrazioni indici non vengono più ad influire le modalità dello sviluppo o della fotometria, risulta chiaro che sussistevano diversità sistematiche nella eccitazione.

Va però notato che tali punti indici quando cadono ad un estremo del diagramma analitico possono essere affetti da un sensibile errore di costruzione.

4. Limiti di composizione. Alla notevole ampiezza dell'intervallo in cui sono comprese le composizioni dei campioni è riferibile la difficoltà di ottenere risultati regolari da parte dei differenti laboratori. Uno dei motivi è che questi, pur con le norme comuni, hanno ottenuto difficilmente annerimenti uguali. Infatti, con le pendenze comunemente ottenute per i diagrammi analitici, l'intervallo di annerimento 0,3—1,7 permetteva, mediantè l'uso dei due gradini, di raccogliere su diagramma analitici rettilinei le concentrazioni estreme dei quattro elementi contenute nella serie dei campioni.

Per avere però la certezza della riproducibilità dei risultati si è successivamente rilevata la necessità di portare ad oltre 0,6 l'annerimento minimo; si viene perciò a limitare sensibilmente l'intervallo di oscillazioni degli annerimenti compatibili con l'esattezza dei risultati analitici.

Un'altra difficoltà provocata dall'ampiezza degli intervalli di concentrazione è l'uso di rapporti di annerimenti delle coppie analitiche molto lontani dall'unità; è evidente che su tali rapporti le irregolarità sensitometriche e fotometriche hanno maggiore influenza.

VOL
5
1952/

VOL. 5 52/53

Tabella 9. Pendenze dei diagrammi analitici di tutti i Laboratori

Elementi	Laboratori																	
	I	*II*	*III*	*IV*	*V*	*VI*	*VII*	*VIII*	*IX*	*X*	*XI*	*XII*	*XIII*	*XIV*	*XV*	*XVI*	*XVII*	*XVIII*
Ni	45	51	47	40	43	41	39	44	47	23	45	35	35	44	43	36	43	46
	47	50	47	40	46	40	38	44	48	25	46	28	33	45	43	49	44	53
	48	51	47	41	41	40	40	42	47	29	50	27	40	40	—	40	—	51
Medie	47	51	47	40	43	40	39	43	47	26	47	30	36	43	43	42	43	50
Mn	45	38	46	40	44	39	42	36	42	27	42	44	37	48	40	34	49	43
	43	38	46	37	45	39	43	38	42	27	43	37	39	48	42	34	44	40
	45	39	44	39	42	39	43	43	42	34	38	37	41	43	—	37	—	44
Medie	44	38	45	39	44	39	43	39	42	29	41	39	39	46	41	35	46	42
Cr	41	35	43	36	39	34	39	38	37	24	43	37	36	43	38	35	44	43
	40	38	41	34	40	35	37	36	39	25	40	33	37	45	44	36	46	36
	41	36	41	—	35	36	40	41	40	30	39	33	37	40	—	37	—	42
Medie	41	36	42	35	38	35	39	38	39	26	41	34	37	43	41	36	45	40
Si	34	27	37	26	34	28	32	35	34	17	45	29	28	—	33	28	34	29
	36	26	37	29	33	27	31	33	32	17	45	25	29	—	39	—	—	29
	35	30	37	31	33	29	34	34	—	17	—	17	—	—	—	29	—	29
Medie	35	28	37	28	33	28	32	34	33	17	45	24	28		36	28	34	29

Tabella 10. Concentrazioni indici per il Mn *ed il* Cr *e rispettivi intervalli di concentrazione della serie di campioni*
(Per quattro Laboratori con tre lastre ciascuno)

Elemento	*Lastra*	*Laboratori*				*Media generale*	*Intervalli di concentrazione* %
		I	*II*	*III*	*IV*		
Mn . . .	a)	1,04	1,05	1,00	0,93		
	b)	1,09	1,03	1,08	1,00		
	c)	1,10	1,05	1,07	0,97		
	Media	1,08	1,04	1,05	0,97	1,03	0,23 ÷ 2,71
Cr . . .	a)	0,36	0,35	0,39	0,38		
	b)	0,39	0,38	0,38	0,37		
	c)	0,37	0,35	0,37	0,38		
	Media	0,37	0,36	0,38	0,38	0,37	0,19 ÷ 2,48

Nella tabella 11 sono riportate le concentrazioni corrispondenti ai punti indici e gli intervalli di concentrazione della serie dei campioni.

Tabella 11. Concentrazioni indici per il Ni, Mn, Cr, Si *e rispettivi intervalli di concentrazione della serie di campioni*
(Per tre Laboratori con tre lastre ciascuno)

Elemento	*Lastra*	*Laboratori*			*Media generale*	*Intervalli di concentrazioni* %
		V	*VI*	*VII*		
Ni	a)	0,38	0,35	0,41		
	b)	0,38	0,37	0,40		
	c)	0,38	0,40	0,38		
	Media	0,38	0,37	0,40	0,39	0,38 ÷ 4,58
Mn . . .	a)	0,97	0,96	0,98		
	b)	0,95	0,94	0,98		
	c)	0,95	0,96	0,99		
	Media	0,95	0,95	0,98	0,96	0,23 ÷ 2,71
Cr	a)	0,37	0,37	0,37		
	b)	0,36	0,35	0,36		
	c)	0,37	0,37	0,39		
	Media	0,37	0,36	0,37	0,37	0,19 ÷ 2,48
Si	a)	0,98	1,05	0,99		
	b)	0,96	1,15	1,07		
	c)	0,98	1,20	1,00		
	Media	0,97	1,13	1,02	1,04	0,10 ÷ 1,55

Si nota che a causa della notevole ampiezza di tali intervalli le concentrazioni più elevate del Ni e le più basse del Si sono lontane da quelle indici, ed è proprio per tali concentrazioni che si lamentano in genere maggiori errori.

5. Gli scarti percentuali medi nelle suddette condizioni sperimentali e per i tipi di acciai mediamente legati, sono dell'ordine del 3 % per il Mn e per il Cr e del 5 % per il Ni ed il Si.

VOL 5 1952/

In conclusione dall'elaborazione dei risultati del presente lavoro in collaborazione, sembra confermata la convenienza di alcune modalità proposte e cioè l'elettrodo a superficie piana, il contro-elettrodo di alluminio, la distanza tra gli elettrodi prescritta, le lastre fotomeccaniche normali e lo sviluppo a forte contrasto.

Con l'esperienza acquisita in questo primo lavoro in collaborazione e tenendo presente le difficoltà incontrate, si sta ora preparando a cura del Centro un secondo programma per definire i particolari del metodo da consigliare per l'analisi spettrografica di acciai mediamente legati.

Riassunto

Si esamina l'aspetto generale della collaborazione fra spettrografisti e le realizzazioni che ne possono derivare.

Si accenna ai criteri con i quali presso l' ISTEB si sono scelte le condizioni di analisi e preparati i campioni tipo. Si descrive quindi il lavoro svolto in collaborazione e come sia stata eseguita la revisione dei dati sperimentali e l'interpretazione dei risultati.

Si illustrano le principali cause di errori riscontrate, con particolare riguardo alla risposta rettilinea o meno delle lastre.

Si dimostra l'omogeneità de icampioni-tipo usati, si fanno notare le difficoltà che sorgono nell'eseguire l'analisi con un solo diagramma per intervalli di concentrazioni così ampi come quelli fissati.

Si conferma la convenienza di adottare le modalità proposte ed in particolare l'elettrodo a superficie piana, l'uso del contro elettrodo di alluminio, la distanza tra gli elettrodi prescritta, l'uso del filtro a gradini e lo sviluppo a forte contrasto; inoltre si è rilevato l'opportunità di considerare utilizzabili valori di annerimento non inferiori a 0,6 per le lastre adottate.

Gli scarti percentuali nelle suddette condizioni sperimentali e per i tipi di acciai mediamente legati, sono dell'ordine del 3 % per il Mn e per il Cr e del 5 % per il Ni ed il Si.

VOL.
5
52/53

Summary

Summarising some of the results of a collaborative comparison of spectrographic results for the analysis of low alloy steels by eighteen laboratories the advantages of this type of work are described. The principal causes of error are discussed, with particular reference to the photographic conditions. The samples compared were found to be of satisfactory homogeneity, and the method of sparking flat discs with a counter-electrode of aluminium was approved. Calibration with a step-wedge and very contrasty development is also recommended. Standard deviation within laboratories of the order of 3 % for Mn and Cr and 5 % for Ni and Si were obtained.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 158 to 162. Pergamon Press Ltd., London

Metodi di analisi spettrografica quantitativa con spettrografo Hilger E 492

G. ZANINI

Nel presente lavoro vengono esposti i risultati ottenuti dal *Laboratorio Spettrografico della FIAT — Ferriere Piemontesi* mediante lo spettrografo Hilger E 492, in relazione alla tecnica impiegata per l'analisi quantitativa dei prodotti siderurgici fabbricati.

Attrezzatura

L'attrezzatura cui ci riferiamo comprende:

- uno spettrografo *Hilger* E 492
- un alimentatore per scintilla condensata *Hilger*
- una batteria di accumulatori per alimentazione d'arco
- un densitometro *Hilger* fotoelettrico
- un comparatore di spettri tipo *Judd Lewis*
- un proiettore a 20× per l'osservazione delle lastre
- una sega a mola a disco per il taglio rapido dei campioni sotto forte getto d'acqua refrigerante
- una camera oscura per il processo fotografico

Lo Spettrografo Hilger E 492, un *Littrow* autocollimatore in quarzo a grande dispersione, ha una distanza focale $f_D = 1700$ mm, prisma di apertura 93×56 mm, obbiettivo di diametro 75 mm, apertura relativa 1/22. Il campo di registrazione va da 1910 a 8000 Å con lunghezza corrispondente di spettro di 670 mm.

L'alimentatore per scintilla condensata *Hilger* ha una tensione di uscita di 8—15 KV, capacità di 5 μF, induttanza variabile a gradini di 0,05—0,25—0,43—0,6—1 μH.

L'alimentatore per arco comprende una batteria di accumulatori a 280 V con resistenze per la regolazione della corrente d'arco da 1 a 8 A.

Il Densitometro (fotometro) *Hilger* lavora a 7 ingrandimenti su cella fotoelettrica al Se, e la lettura galvanometrica dell'opacità si fa su scala lunga 500 mm.

In seguito alle forti oscillazioni locali della tensione di rete, dovute alla presenza di grossi forni elettrici ad arco, per alimentare il trasformatore dell'alimentatore per scintilla condensata è stato installato un regolatore automatico che fornisce 120 V regolati. Recentemente, dallo stesso regolatore, è stata derivata anche l'alimentazione della lampada del densitometro (6 V, 5 A sottovoltata), e si è livellata ulteriormente la corrente mediante un regolatore a tubi a ferro-idrogeno, di nostra costruzione. In questo modo, con ottimi risultati, abbiamo potuto eliminare la batteria di accumulatori.

Impostazione e sviluppo del lavoro

Si è incominciato con la determinazione degli elementi Mn, Si e Cr, adottando le coppie di linee Fe 2926,58/Mn 2939,31; Fe 2518,11/Si 2516,12; Fe 2689,21/Cr 2677,16; e lavorando nelle seguenti condizioni:

Forma degli elettrodi	cilindrica ⌀ 4 mm, a testa piana
Distanza tra gli elettrodi	3 mm
Larghezza della fenditura	0,075 mm
Tensione di scarica	10 KV
Capacità	5 μF
Induttanza	0,25 mH
Prescintillamento	30 sec

Esposizione	1 min 30 sec
Lastre	*Ferrania* fotomeccaniche norm. orto
Rivelatore	*Ferrania* R 12, dil. 1/4, 18 °C, 6 min
Altezza dello spettro	1 mm
N.° di spettrogr. per lastra	36

I risultati conseguiti con questo motodo sono i seguenti:

Mn: tenori da 0,40 a 1,50 %, scarto medio $\pm$ 8 %

Si: tenori da 0,15 a 0,85 %, scarto medio $\pm$ 15 %

Cr: tenori da 0,50 a 1,50 %, scarto medio $\pm$ 8 %; con tenori inferiori a 0,50 si avevano delle fortissime irregolarità.

Questi scarti sono stati determinati con campioni tarati Fuess, nei seguenti intervalli di composizione:

Mn 0,50—1,93 %
Si 0,27—0,32 %
Cr 0,22—1,41 %

e con un campione contenente Si 0,18 % di nostra fabbricazione.

In seguito il nostro studio è stato esteso alle determinazioni quantitative del Ni e del Cu, utilizzando le seguenti coppie di linee: Fe 3428,18/Ni 3414,77; Fe 3165,45/Cu 3273,96.

Contemporaneamente le lastra Ferrania fotomeccaniche normali orto sono state sostituite con le lastre Ferrania ortocromatiche antialo extra-rapide a basso contrasto, ed adottato il rivelatore Ferrania R 10 (rivelatore morbido al borace), diluito, per abbassare ulteriormente il gamma.

Con i nuovi campioni tarati, con le lastre più sensibili, sviluppate con il rivelatore morbido, e con l'estensione della taratura per i bassi tenori, mantenendo invariate tutte le altre condizioni dello spettrografo, si sono ottenuti dei risultati più che soddisfacenti, quando non intervenivano delle oscillazioni di tensione.

Per ovviare a questo inconveniente, si è ricorso ad un regolatore di tensione, costruito dalle *Costruzioni Elettromeccaniche Lombarde*, e costituito da un trasformatore da 5 KVA, con nucleo a traferro automaticamente variabile. Il dispositivo alimentato dalla rete industriale a 500 V, fornisce una tensione regolata di 120 V $\pm$ 1 V, con variazioni sulla tensione primaria fino a $\pm$ 20 %.

I risultati conseguiti in queste condizioni risultarono molto più regolari.

Metodo del provino a superficie piana e controelettrodo di alluminio

Allo scopo di rendere più facile la preparazione dei campioni a superficie piana, recentemente è stata acquistata una speciale mola da taglio con questa è possibile tagliare rapidamente mediante una mola élastica azionata da un motore di 3 HP e sotto raffreddamento energico di getti d'acqua, barre fino al diametro di 90 mm.

Staccando il campione con due tagli successivi a distanza costante (ad es. 10 mm), si ottengono dei provini con due facce parallele equidistanti, utilizzabili rispettivamente come sede di appogio sulla calamita e come faccia di analisi. Quest'ultima faccia viene ulteriormente spianata passandola rapidamente prima su mola a grana fine, poi su carta abrasiva 1 G.

L'analisi spettrografica dei campioni a superficie piana e controelettrodo di alluminio viene quindi eseguita nelle seguenti condizioni:

Forma del campione	altezza 10 mm lunghezza 10—15 mm larghezza 30—40 mm
Controelettrodo	Alluminio 99,99 %, ⌀ 4 mm

VOL. 5 52/53

Distanza tra gli elettrodi	1 mm
Alimentazione del generatore	120 V regolati ± 1 V
Induttanza	0,06 μH
Esposizione	1 min 30 sec
Lastra	*Ferrania* orto anti-alo extra rapida
Rivelatore	*Ferrania* R 10 dil. 1:2,5 — 18 °C, 6 min 30 sec
Alimentazione del densitometro	Accumulatori a circa 6 V, oppure alimentazione in alternata con regolatore a 120 V, trasformatore a bassa tensione e regolatore a ferro-idrogeno a circa 4 A
Linee spettrali d'analisi	Fe 2926,58 — Mn 2939,31 Fe 2518,11 — Si 2516,12 Fe 3428,18 — Ni 3414,77 Fe 2689,21 — Cr 2677,16 Fe 3175,45 — Cu 3273,96
Limiti di composizione degli elettrodi campione	Mn 0,37 — 1,24 % Si 0,15 — 2,03 % Ni 0,25 — 2,75 % Cr 0,08 — 1,45 % Cu 0,17 — 0,27 %

Gli altri dati sono stati mantenuti invariati.

Questa tecnica è stata da noi adottata come metodo di analisi spettrografica corrente dopo una lunga serie di prove tendenti ad accertare sia la riproducibilità, sia l'esattezza dei risultati.

Nella seguente tabella, a titolo di esempio, è riportato un confronto fra i valori risultati all'analisi chimica e quelli ottenuti all'analisi spettrografica, ripetuta 4 volte per lastra e su due lastre in epoca diversa.

Campione	*Elemento*	*Analisi chimica*	*Analisi spettrografica*							
			1. lastra				*2. lastra*			
73162—1	Mn	0,37	0,37	0,39	0,38	0,39	0,375	0,395	0,39	0,37
	Si	0,16	0,15	0,15	0,16	0,15	0,16	0,16	0,16	0,15
	Ni	0,26	0,24	0,24	0,23	0,245	0,245	0,26	0,24	0,23
	Cr	1,25	1,25	1,24	1,23	1,25	1,23	1,26	1,23	1,24
	Cu	0,21	0,20	0,21	0,195	0,205	0,19	0,20	0,195	0,20
73173—2	Mn	0,745	0,78	0,775	0,77	0,74	0,72	0,72	0,73	0,72
	Si	0,285	0,27	0,28	0,27	0,29	0,30	0,30	0,29	0,30
	Ni	0,88	0,84	0,86	0,83	0,83	0,84	0,88	0,87	0,84
	Cr	0,73	0,705	0,705	0,71	0,70	0,70	0,74	0,73	0,71
	Cu	0,23	0,21	0,23	0,22	0,215	0,22	0,235	0,235	0,21
73179—3	Mn	0,56	0,545	0,54	0,525	0,56	0,53	0,53	0,54	0,54
	Si	0,32	0,325	0,31	0,33	0,31	0,30	0,295	0,29	0,29
	Ni	0,35	0,35	0,39	0,39	0,35	0,35	0,39	0,39	0,38
	Cr	0,165	0,18	0,18	0,16	0,18	0,17	0,18	0,18	0,18
	Cu	0,18	0,165	0,165	0,18	0,185	0,17	0,17	0,175	0,18
20817—4	Mn	0,28	0,29	0,295	0,29	0,285	0,28	0,29	0,29	0,27
	Si	0,11	0,13	0,12	0,12	0,12	0,14	0,125	0,13	0,12
	Ni	0,32	0,30	0,305	0,32	0,30	0,30	0,305	0,31	0,30
	Cr	0,10	0,10	0,10	0,11	0,10	0,11	0,115	0,11	0,11
	Cu	0,15	0,16	0,165	0,15	0,16	0,15	0,145	0,16	0,165

Nell'applicazione del metodo all'analisi corrente di esercizio si riscontrano, com'è ovvio, degli scarti precentuali diversi a seconda del tenore dell'elemento contenuto.

Nel prospetto che segue sono riportati gli scarti percentuali dell'analisi spettrografica di serie rispetto all'analisi chimica ottenuti sulle prime 100 determinazioni a partire dal gennaio del corrente anno, calcolati sia per gli intervalli complessivi, sia per gli intervalli parziali dei tenori dei vari elementi. Mettiamo in evidenza che i risultati sono quelli ottenuti eseguendo un solo spettrogramma per ogni campione.

Elemento	*Scarti % dell'analisi spettrografica rispetto all'analisi chimica*							
	Tenore complessivo		*Tenori parziali*					
	Limiti	*Scarto %*	*Limiti*	*Scarto %*	*Limiti*	*Scarto %*	*Limiti*	*Scarto %*
Mn	0,20÷1,50	± 5,15	0,20÷0,40	± 5,30	0,40÷0,90	± 4,90	0,90÷1,50	± 3,70
Si	0,15÷2,10	± 10,00	0,15÷0,35	± 10,20	0,35÷1,00	± 7,70	1,00÷2,10	± 3,80
Ni	0,20÷3,20	± 10,40	0,20÷0,50	± 15,00	0,50÷1,00	± 5,30	1,00÷3,20	± 4,60
Cr	0,08÷1,50	± 5,40	0,08÷0,35	± 8,10	0,35÷1,00	± 5,05	1,00÷1,50	± 3,10
Cu	0,10÷0,40	± 8,30	—	—	—	—	—	—

VOL. 5 52/53

Giudicando le differenze non in %, ma a punti, come è d'uso per l'analisi chimica, risulta evidente che i risultati ottenuti con l'analisi spettrografica, anche per i valori bassi, sono accettabili.

I dati riportati si riferiscono a barrette grezze di colata. Abbiamo però constatato che le medesime barrette allo stato ricotto danno risultati leggermente migliori. Questo trattamento termico normalmente non viene effettuato per non influire sulla durata dell'analisi.

I 30 secondi di prescintillamento sono stati scelti come compromesso tra il tempo necessario per stabilizzare il Mn e la necessità di non alterare il risultato del Cr.

A completamento del metodo sopra riferito, ed a titolo orientativo, diamo in appresso i tempi relativi ad ogni gruppo di operazioni impiegati per l'analisi di 30 campioni e dei campioni tarati contenuti in una sola lastra, determinando 5 elementi per campione.

Preparazione di 30 campioni . . . . . circa ore 1½
Esposizione per 36 spettrogrammi, sviluppo e fissaggio lastra . . . . . circa ore 2½
Lettura al densitometro di 5 elementi per ogni spettrogramma,
compresa *la correzione della trasparenza del fondo lastra per ogni lettura* circa ore 2½
Calcoli e costruzione della curva di taratura . . . . . circa ore 1

Totale circa ore 7½

La determinazione di 150 elementi richiede quindi circa 7½ ore-uomo di lavoro, corrispondenti a circa 3 minuti per elemento.

Questo modo operativo è stato da noi adottato in quanto lo spettrografo attualmente non è destinato a determinazioni rapide per l'acciaieria, ma al controllo delle analisi eseguite dal laboratorio chimico dell'acciaieria ed al collaudo finale dell'acciaio.

Prima di chiudere questa breve relazione desidero ringraziare la Direzione della *FIAT — Ferriere Piemontesi* per la cortese autorizzazione alla divulgazione dei dati riferiti, e ricordare l'assistenza data per questi studi dal Sig. UMBERTO RUSTICHELLI, *Capo Servizio Collaudi*, nonchè l'opera svolta dal Sig. VINCENZO GARDI, *Capo Laboratorio Metallografico*, e dai suoi Collaboratori per l'impostazione e la messa a punto dei procedimenti.

Summary

Using a quartz spectrograph of large dispersion, the only *Hilger* E 492 in Italy, routine analysis of steel was established by the spark method. After trying out cylindrical electrodes for some time, a change was made to flat surface sparking with a pure Al counter-electrode and this gave more reproducible results; the sparking conditions were also altered. By using a low-contrast plate and developer the linear portion of the calibration line was usefully extended.

VOL.
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1952. Vol. 5, pp. 163 to 169. Pergamon Press Ltd., London

Le calcul spectrographique a l'aide de nomogrammes

W. Pasveer

Ma conférence d'aujourd'hui représente un condensé d'une conférence faite en Juin dernier au Congrès du *GAMS* à *Paris*. Son but consiste à vous démontrer que les calculs spectrographiques peuvent être faits avec certaine restriction, à l'aide de nomogrammes à points alignés, au lieu de se servir des courbes habituelles.

Quelques notions fondamentales de la nomographie

Il existe deux façons essentiellement différentes de représenter graphiquement des fonctions entre variables:

	RÉSEAUX		ABAQUES	
une valeur	par une ligne numérotée		par un point numéroté	
couple de valeurs	par le point d'intersection de 2 lignes numérotées		par une droite reliant 2 points numérotés	
une variable	par une GERBE de lignes numérotées		par une ECHELLE de points numérotés	
deux variables	par deux GERBES formant RESEAU		par deux ECHELLES formant ABAQUE	
	linéaire	fonctionnel	linéaires	fonctionnelles
fonction entre 2 variables	COURBE d'intersection	DROITE d'intersection	COURBE de tangence	**POINT** d'intersection
fonction entre 3 variables	GERBE de COURBES	GERBE de DROITES	GERBE de COURBES	**ECHELLE**

Fig. 1. (a) à l'aide de courbes tracées sur un réseau.
(b) à l'aide de nomogrammes à points alignés.

Je suppose comme connue, la procédure de la transformation d'une courbe en nomogramme, qui en somme, n'est pas autre chose que l'application de la géométrie projective.

L'anamorphose

Lorsqu'on choisit judicieusement des réseaux fonctionnels ou des échelles fonctionelles on améliore notablement la simplicité de la représentation. Les courbes tracées sur les réseaux se trouvent rectifiées et deviennent des *droites*. Ce procédé s'appelle l'anamorphose. Dans le cas des nomogrammes à points alignés, l'amélioration est encore plus notable car les courbes de tangence se réduisent à des points.

Pour vous illustrer ce phénomène, je vous montre 4 fois la fonction simple: $y = x^2$, deux fois sur réseau, et deux fois sur nomogramme, avec et sans anamorphose. (Fig. 2, 3, 4, 5.)

Pour vous illustrer une fonction entre trois variables, je vous montre, 4 présentations différentes de la loi d'Ohm.

L'anamorphose de la courbe de calibrage d'une émulsion

L'application de la nomographie au calcul spectrographique est intimement liée au problème de la rectification de la courbe de calibrage de l'émulsion photographique. Les travaux de Seidel et de Kaiser, nous montrent un chemin qui conduira

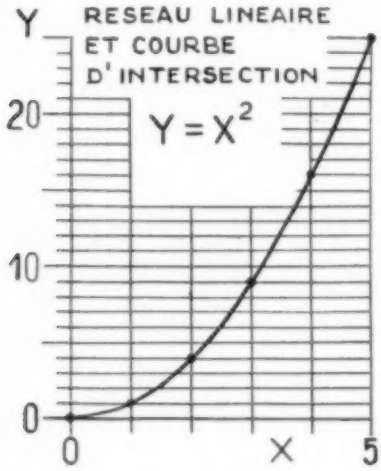


Fig. 2.

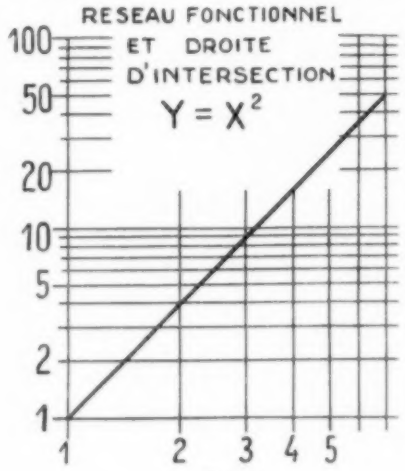


Fig. 3.

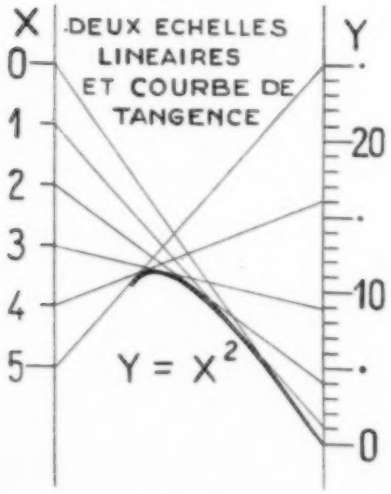


Fig. 4.

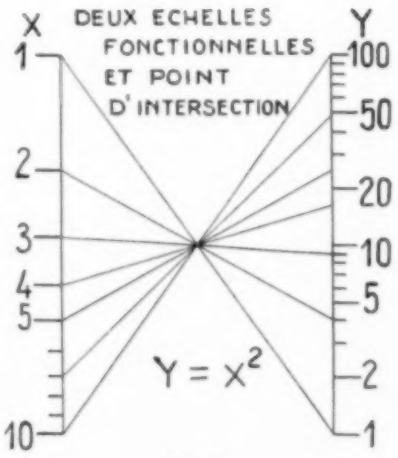


Fig. 5.

à l'avenir, à la meilleure rectification de la courbe de calibrage. Pour la simplicité, je me borne ici, à considérer l'usage de la densité transformée d'après Seidel, comme la méthode la plus élégante de rectification de la courbe de calibrage. Cette densité transformée se définit comme le logarithme décimal de l'(opacité—1).

Lorsque vous travaillez avec un microphotomètre, dans lequel le spot du galvanomètre se déplace sur une règle, il est recommandable de faire soi-même une échelle graduée directement en densité Seidel. La Fig. 10 vous montre comment une telle

échelle se développe à partir d'une échelle millimétrique. Une telle échelle est symétrique par rapport au point milieu qui porte le chiffre zéro. Les fortes densités ont le signe positif, les faibles densités sont de signe négatif.

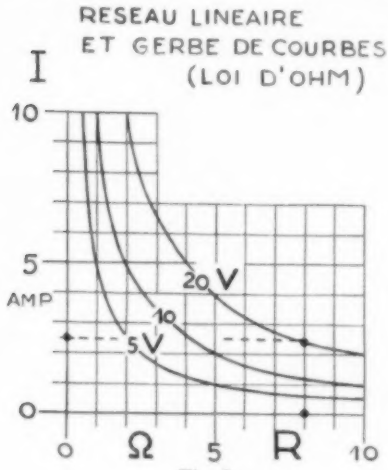


Fig. 6.

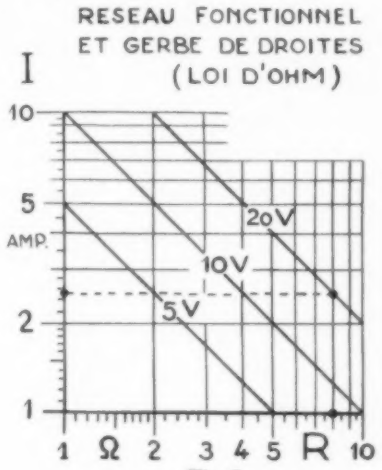


Fig. 7.

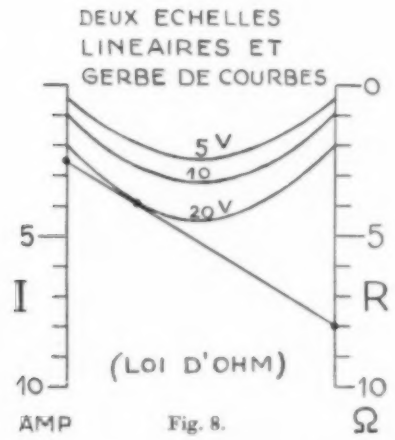


Fig. 8.

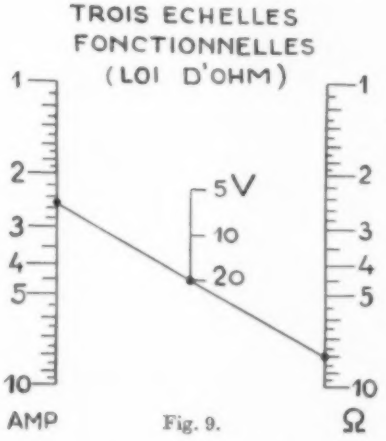


Fig. 9.

Ceci est une particularité à laquelle il faut s'habituer au début, mais qui ne présente pas un inconvénient.

L'application de la nomographie au calcul spectrographique

Les Fig. 11, 12, 13, montrent comment on transforme l'image classique de la courbe de calibrage en nomogramme à points alignés, et vous pouvez constater que la courbe de calibrage se réduit à *un seul point*.

La droite de dosage

Sous réserve toutefois que la courbe de dosage est assimilable à une droite, nous pouvons remplacer la Fig. 14 par le nomogramme de la Fig. 15, en réduisant cette droite à un seul point que j'appelle par conséquent: point de dosage.

Le nomogramme complet

En couplant les deux nomogrammes Fig. 13 et 15, on obtient un nomogramme complet fortement schématisé par la Fig. 16, qui nous montre la chaîne des opérations parfaitement analogue à celle que vous effectuez habituellement à l'aide de courbes.

Le calibrage de la plaque

En utilisant un tel nomogramme, le calibrage d'une plaque se réduit à trouver le point caractéristique sur le nomogramme. Pour celà il suffit d'aligner deux ou

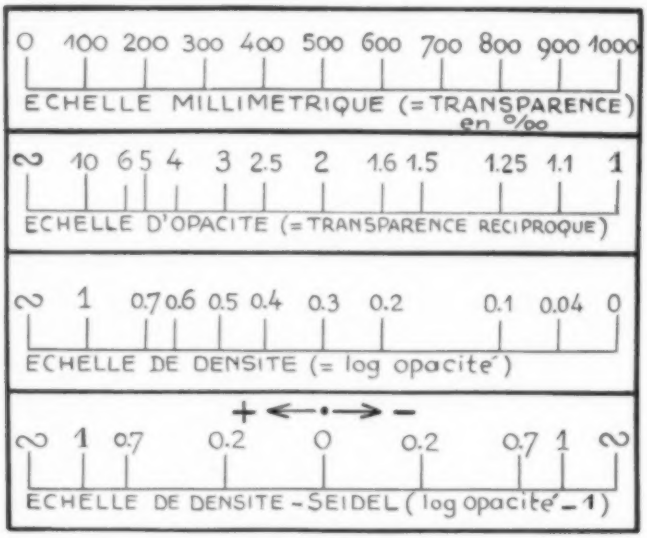

0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000
ECHELLE MILLIMETRIQUE (=TRANSPARENCE) en °/oo
∞ 10 6.5 4 3 2.5 2 1.6 1.5 1.25 1.1 1
ECHELLE D'OPACITE (=TRANSPARENCE RECIPROQUE)
∞ 1 0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 0.1 0.04 0
ECHELLE DE DENSITE (= log opacité)
+ ← • → −
∞ 1 0.7 0.2 0 0.2 0.7 1 ∞
ECHELLE DE DENSITE - SEIDEL (log opacité − 1)

Fig. 10.

plusieurs repères d'intensité aux densités transformées correspondantes. Le point d'intersection indiquera le niveau du point caractéristique.

Le point caractéristique définitif est obtenu en déplaçant le point trouvé cidessus parallèllement aux deux échelles jusqu'à ce qu'il se trouve sur la ligne perpendiculaire au milieu du nomogramme.

Le point de dosage

Le procédé pour trouver le point de dosage est analogue. On utilise l'échelle des intensités comme échelle de rapport d'intensité ou (ce qui revient au même), comme une échelle de $\Delta \log I$.

Il suffit d'aligner les valeurs de concentration d'au moins deux étalons avec les rapports d'intensités correspondantes pour obtenir le niveau du point de dosage.

En alignant maintenant le rapport d'intensité égal à l'unité avec le point de dosage trouvé on aboutit à la concentration du point unique Cu. Par la suite on se sert d'un point définitif de dosage sur le même niveau situé sur la ligne perpendiculaire aux deux échelles.

Cette ligne joint les points: intensité = 1 et concentration = 1. L'échelle des concentration se transforme ainsi automatiquement en échelle de *rapport* de con-

centration. Pour trouver la concentration inconnue Cx, il suffit maintenant de connaître la concentration au point unique Cu et de trouver à l'aide du nomogramme le rapport des concentrations Cx/Cu que l'on obtient par l'alignement d'un rapport

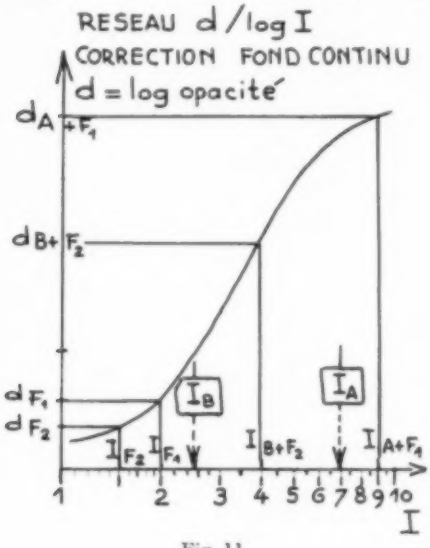


Fig. 11.

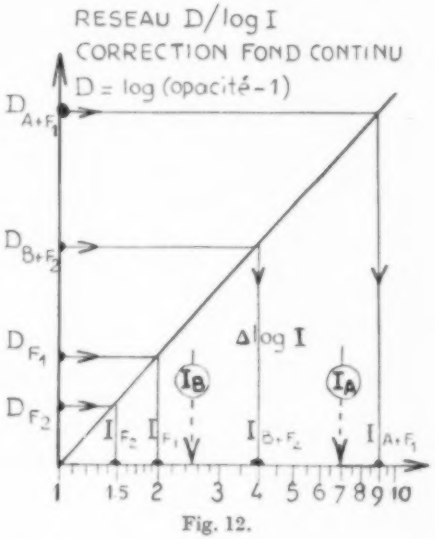


Fig. 12.

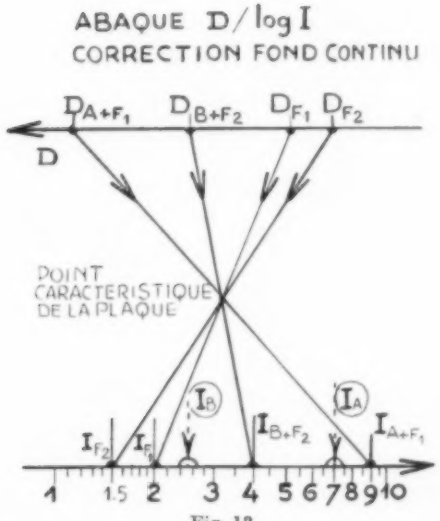


Fig. 13.

d'intensité I_A/I_B (A et B étant les indices des éléments d'addition et de base), et le point définitif de dosage.

La dernière phase du calcul se fait, soit à l'aide d'une règle à calculer, soit en se servant d'une petite réglette portant une échelle de concentration sur laquelle on a marqué par un repère visible la concentration au point unique dont on dispose.

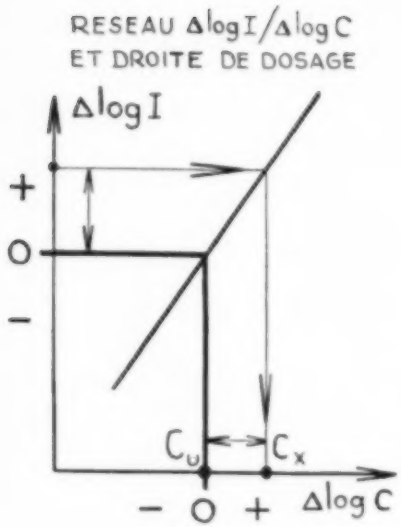


Fig. 14.

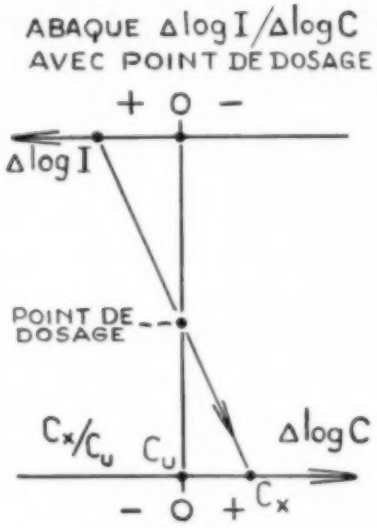


Fig. 15.

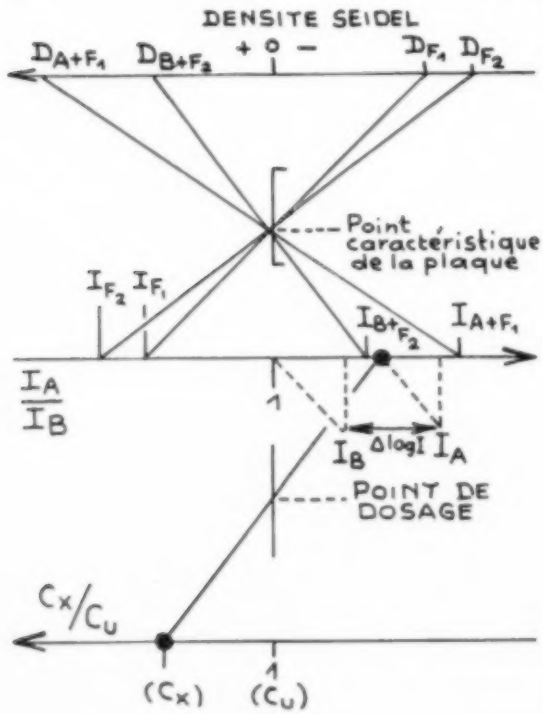


Fig. 16.

Notons qu'une telle réglette est valable pour tous les genres de dosages dont la caractéristiques est une droite.

Lorsque la droite de dosage n'est plus une droite on peut faire une réglette spéciale graduée d'après les résultats expérimentaux.

Pour finir je vous montre un nomogramme complet* permettant de calibrer la plaque d'après la méthode de CHURCHILL. Dans ce but, j'ai rajouté un troisième nomogramme qui représente la courbe préliminaire.

D'après les résultats expérimentaux de SCHMIDT, (Rec. Trav. Chim. *Pays-Bas.* T 67. Nov. 1948. P. 737–744) la courbe préliminaire est sensiblement une droite lorsqu'on se sert des densités SEIDEL. Ceci fut vérifié par lui en dessous de 3200 Å entre les niveaux de densités classiques de 0,1 et de 2,0.

Lorsque la pente de la courbe préliminaire rectifiée est de 45°, la courbe de calibrage est aussi droite et le raisonnement de tout à l'heure reste valable.

Si par contre, la pente de la courbe préliminaire diffère de 45°, la courbe de calibrage reste légèrement courbée malgré l'utilisation de la densité d'après SEIDEL. Cette courbure donne naissance à une échelle non-linéaire de Log. I lorsqu'on la projette sur l'échelle des densités SEIDEL. Pour compenser cet effet, il convient d'incliner l'échelle des densités SEIDEL. Après quelques tatonnements on trouve une position qui réalise une bonne linéarité entre les densités SEIDEL d'une part, et les Log. I d'autre part.

A partir de ce moment on se sert du nomogramme comme décrit au début de cette conférence.

J'espère que cette communication vous apportera quelques idées susceptibles d'allèger votre travail.

VOL.
5
52/53

Résumé

On démontre qu'il est possible de réaliser des nomogrammes à points alignés remplacant avantageusement les courbes tracées sur un réseau.

La rectification de la courbe de calibrage de la plaque par une transformation d'après SEIDEL est toutefois une condition à remplir.

Dans son microphotomètre à déviation de spot lumineux l'auteur utilise une échelle directement graduée en densités transformées.

On explique le mode d'emploi de deux nomogrammes couplés permettant de faire les opérations de calcul graphique qui se font habituellement en spectrographie à l'aide de courbes.

Summary

It is possible to substitute nomographs for the curves used in spectrographic calculation, preferably after rectifying the emulsion calibration curve by a SEIDEL transformation.

In the authors micro-densitometer a galvanometer scale with direct readings in SEIDEL densities has been fitted. Instructions are given for making a complete nomograph which replaces the graphical calculations usually made in the laboratory with curved calibration lines.

Zusammenfassung

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, Fluchtlinientafeln anstatt Kurven zu verwenden.

Die Streckung der Schwärzungskurve mittels einer SEIDEL-Transformation ist dagegen eine Bedingung.

In seinem Mikrophotometer gebraucht der Verfasser eine Galvanometerskala, die direkt in SEIDEL-Schwärzungen eingeeicht ist.

Es wird die Gebrauchsanweisung zweier aneinander gekuppelten Fluchtlinientafeln, gegeben womit man die in der Spektralanalyse üblichen Berechnungen ausführen kann.

* Non illustree.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 170 to 173. Pergamon Press Ltd., London

Purificazione dei solventi per uso spettroscopico

Franca Gasparotti

Istituto di Chimica Fisica, Università di Firenze

Lo studio dell'assorbimento luminoso delle sostanze solide o liquide comporta l'uso di opportuni solventi, che permettono di applicare alle soluzioni, gli stessi procedimenti usati per i liquidi puri. I solventi devono essere otticamente trasparenti, o almeno non devono assorbire nella zona spettrale interessata, perchè gli effetti misurati siano imputabili alla sola sostanza in esame.

Fra i principali solventi usati in laboratorio, ricordo l'acqua, l'ammoniaca, gli acidi minerali, l'alcool metilico ed etilico, l'etere etilico, l'acido acetico, l'acetato di etile, il tetracloruro di Carbonio, il cloroformio, il benzolo, il toluolo, lo xilolo, la tetralina, l'acetone, il cicloesano, il diossano, etc. I solventi che si prestano allo studio dell'assorbimento nell'ultravioletto, non sono però così numerosi e rientrano generalmente nella classe dei composti saturi. Essi non devono contenere nella propria molecola dei particolari cromofori, come il gruppo $=C=O$, $-N=N-$, C_6H_5-, $-NO_2$ alla cui insaturazione è dovuto l'assorbimento nella regione spettrale compresa fra 2000 e 3500 Å.

Sono adatti pertanto gli idrocarburi alifatici, a catena diritta o ramificata, come l'esano, l'eptano, l'ottano e isoottano o, semplicemente la ligroina e l'etere di petrolio. Anche gli alcooli della serie satura si prestano bene purchè siano esenti da impurezze aromatiche o da acidi organici. Infine l'acqua distillata per tutti i composti idrosolubili.

Il grado di purezza di questi solventi, usualmente messi in commercio pur bastando agli effetti di una analisi chimica ordinaria, non è assolutamente sufficiente alle esigenze dell'analisi spettroscopica. Il criterio di purificazione deve essere in quest'ultimo caso, assai più rigoroso perchè ad es., tracce di composti aromatici impercettibili dal punto di vista della densità, indice di rifrazione, punto di ebollizione e di solidificazione, sono invece facilmente rivelate dalle bande di assorbimento a struttura fine, cioè simili a quelle ottenute dagli stessi composti allo stato di vapore.

Se consideriamo infatti lo spettro di assorbimento della ligroina, 75°—120°, commercialmente pura notiamo l'esistanza di una banda, nella regione ultravioletta che si prolunga fino a 2800 Å.

Questa è dovuta naturalmente alle impurezze esistenti nella ligroina stessa, dato che i suoi costituenti normali, in prevalenza esano, sono perfettamente trasparenti fino alla minima lunghezza d'onda registrabile dalla lastra fotografica.

Nello spettro di assorbimento dell'etere di petrolio (60°—80°), commercialmente puro, si possono notare addirittura le caratteristiche bande del benzolo che assorbe intorno a 2650 Å.

Prodotti spettroscopicamente puri sono forniti da speciali laboratori, ma ad un prezzo così elevato da dover spesso rinunciare a farne uso corrente. Un litro di esano di purezza garantita costa non meno di 6000 lire.

VOL
5
1952/

Queste difficoltà di ordine pratico mi hanno indotto a tentare la purificazione della ligroina, che mi occorreva rigorosamente pura per lo studio fotometrico di una frazione petrolifera. Per quel che riguarda la purificazione degli idrocarburi, la letteratura non è molto ricca; comunque, fra alcuni metodi consigliati da vari autori, ricordo i seguenti:

1. Processo all'acido clorosolfonico

Nel 1940 HOLIDAY e JOPE consigliarono un trattamento con ac. clorosolfonico ed acido solforico conc., avente lo scopo di distruggere i doppi-legami degli idrocarburi insaturi, presenti come impurezze. Si elimina l'eccesso di acido con una soluzione diluita di soda, e si distilla il solvente così purificato.

Siccome il trattamento con ac. Clorosolfonico si prolunga per diversi giorni l'acido va continuamente rinnovato, il suo consumo si aggira sui 2 kg per ogni litro di solvente, a purificazione ultimata.

2. Processo alla miscela solfonitrica

Nel 1947 G. PIRLOT ha purificato l'esano mediante un trattamento con acidi minerali concentrati.

Praticamente, dopo aver attaccato l'idrocarburo con una miscela in parti eguali di acido solforico concentrato e acido nitrico fumante, si procede alla prima distillazione per separare completamente la parte acida dall'idrocarburo. Il prodotto va quindi lasciato sotto bromo per 48 ore, previo essicamento su $CaCl_2$, e si elimina successivamente il bromo per prolungata ebollizione. Segue un trattamento con carbone animale ed un ultima distillazione che da un prodotto otticamente trasparente fino a 2400 Å.

3. Processo al gel di silice

WEISSBERGER e PROSKAUER hanno trattato il solvente da purificare con una certa quantità di gel di silice mantenendolo in agitazione per qualche ora con un agitatore elettrico. Il gel di silice avrebbe il compito di adsorbire le impurezze aromatiche che disturbano le determinazioni analitiche.

4. Processo di nitrazione e riduzione

Nel 1944 L. FUCHS ha constatato che il comune procedimento usato in laboratorio per la purificazione della ligroina, benzina leggera, esano, attraverso la nitrazione dei composti aromatici e la successiva estrazione dei nitroderivati con acido solforico non porta a prodotti rigorosamente puri. Le ultime tracce di sostanze nitrate non si eliminano molto facilmente, e sono più assorbenti dei corrispondenti idrocarburi da cui prendono origine. Il coefficiente molare di estinzione del nitrobenzolo ad es., è quaranta volte maggiore di quello del benzolo. Per esprimerci in cifre, si può dire che 35 mgr di benzolo disciolto in 100 cc di solvente inattivo, assorbono per lo spessore di 1 cm, circa il 90 % della luce, mentre bastano 1,3 mgr di nitrobenzolo per ottenere lo stesso assorbimento.

Siccome sovente si osservano gli spettri attraverso spessori di vari centimetri, quantità dell'ordine di 0,1—0,2 mgr per cento di nitrobenzolo nel solvente disturbano la chiara valutazione dello spettro, a prescindere da eventuali influssi chimici chepossono esercitare. Inoltre, sostituendo il benzolo con il suo nitroderivato, anche

la configurazione delle bande di assorbimento viene notevolmente alterata. I gruppi nitrici delle impurezze residue si lasciano facilmente ridurre con un appropriato riduttore, primo fra tutti l'idrogeno nascente, in modo da poter poi essere allontanati per estrazione con acidi minerali diluiti. Con questo sistema si giunge appunto ad un prodotto esente da qualsiasi impurezza aromatica.

Fra i metodi di purificazione elencati ho preferito senz'altro quest'ultimo, perché, mentre quello di Holiday e Jope si presenta scomodo dal punto di vista della lavorazione per gli abbondanti fumi che continuamente si svolgono dall'acido clorosolfonico, quello di Weissberger e Proskauer, si è dimostrato inefficace in una prova appositamente eseguita. Non so precisamente se l'insuccesso fosso dovuto alla qualità del gel di silice, oppure alle condizioni di lavorazione, fatto sta che gli spettrogrammi della ligroina e dell'etere di petrolio apparivano identici, prima e dopo il trattamento.

Nell'applicare il metodo di Fuchs alla purificazione della ligroina, ho operato sperimentalmente così:

500 cc di ligroina, 75°—120°, vengono trattati in apparecchio di vetro con raccordi a smeriglio, con 56 cc di H_2SO_4 conc. e 40 cc di HNO_3 fumante, e fatti bollire per due ore su bagno-maria a ricadere. Dopo raffreddamento lo strato acido viene eliminato a mezzo di un imbuto separatore, e si ripete il processo di nitrazione sulla ligroina rimasta, almeno per altre due volte, cioé finché la miscela solfonitrica non manifesta più la presenza di sostanze aromatiche. Contemporaneamente si forma anche uno strato più denso di ligroina emulsionata con nitrobenzolo ed altre impurezze. Questo prodotto oleoso solidifica a 28°—30°, rapprendendosi in una massa cerosa di colore giallastro e dall'odore di mandorla, caratteristico del nitrobenzolo. Alla ligroina estratta con imbuto separatore, si aggiungono 40 cc di H_2SO_4 conc. agitando energicamente la miscela e ripetendo l'operazione per 5 o 6 volte, finché lo strato acido non si colora più. A questo punto si distilla il solvente su 25 cc di H_2SO_4 conc. e si aggiunge al distillato una sufficiente quantità di Zn in polvere nel rapporto di 1 gr per ogni 100 cc di liquido da trattare, quindi acqua e HCl conc. per far avvenire la riduzione delle tracce di nitrobenzolo.

Poichè l'anilina formatasi è solubile in acqua, possiamo eliminarla per semplice sbattimento e decantazione dello strato acquoso. La ligroina così purificata viene lavata più volte con acqua acidulata, e nuovamente distillata su 20 cc di H_2SO_4 conc. In quest'ultima fase si riscontra un abbondante sviluppo di SO_2, che si scioglie nel distillato.

L'acido solforico, distruggendo i doppi legami, disintegra la sostanza organica fino alla formazione di prodotti peciosi che aderiscono fortemente alle pareti del recipiente, e contemporaneamente si riduce ad SO_2. Agli effetti dell'assorbimento, quest'ultima è dannosa e va eliminata, perchè presenta una banda che occupa la maggior parte della regione ultravioletta: l'eliminazione di questa sostanza si compie mediante una prolungata ebollizione a ricadere della frazione distillata. Resa dell'operazione sopra descritta: 60 %.

Il solvente così purificato non assorbe fino a 2200 Å di lunghezza d'onda.

Ho esposto queste mie modestissime osservazioni, unicamente perchè queste possano riuscire utili a chi, dovendosi mettere in condizione di prepararsi da sè i solventi per uso spettroscopico, deve scegliere fra quelli offerti dalla letteratura il più rapido, il più sicuro ed anche il più economico. L'esperienza mia può forse far risparmiare un pò di tempo ed un pò di fatica a qualche altro ricercatore.

VOL
5
1952/

Diskussion

A. Luszczak: Ich möchte die Vortragende darauf aufmerksam machen, daß F. X. Mayer und ich die besten Erfahrungen bei der Entaromatisierung von Benzin mittels schwach rauchender Schwefelsäure hatten. Man stellt sich 100%ige Schwefelsäure mit rauchender Säure her, bis das Gemisch eben schwach raucht. Das zu reinigende Benzin wird wiederholt mit kleinen Portionen 10%iger Schwefelsäure geschüttelt, bis das Säuregemisch nicht oder nur mehr schwach gelb gefärbt ist; hierauf wäscht man mit konzentrierter Schwefelsäure, destilliertem Wasser, 2%iger Natronlauge, destilliertem Wasser, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat, schüttelt mit Bleicherde, filtriert und destilliert. Solcherart gereinigtes Benzin zeigt erst ab etwa 2000 Å schwache Endabsorption. Zweckmäßig geht man von einem Benzin aus, das wenig ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, um an Reagenzien zu sparen.

Summary

A note on the importance of purifying solvents, and the methods used, with special reference to ligroin and its purification by treatment with acids.

Bibliografia

Holiday, E. R. e Jope, E. M.; Spectrochim. Acta 1950 **4** 157. Pirlot, G.; Bull. Soc. Chim. Belg. 1947 **56** 291. Fuchs, L.; Spectrochim. Acta 1944 **2** 243.

VOL. 5 52/53

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 174 to 181. Pergamon Press Ltd., London

Le spectro-lecteur automatique comme instrument de recherche

F. C. MATHIEU

Compagnie Radio-Cinéma, Courbevoie (Seine)

I. Objet de la communication

L'année dernière au Colloque International de Spectrographie à Strasbourg, j'ai eu l'honneur de présenter le «Spectro-lecteur Automatique», instrument destiné à l'analyse spectrale à lecture directe.

Cet instrument, réalisé sous l'impulsion de la *Société Péchiney* par la *Compagnie Radio-Cinéma*, a été spécialement étudié pour un usage industriel où l'on recherche plus particulièrement: rapidité, automaticité précision, souplesse et constance dans les résultats.

Toutefois, à l'usage et en déterminant les modes opératoires convenables pour les analyses, cet appareil s'est révélé être un remarquable instrument de recherche qui laisse entrevoir des progrès considérables dans le domaine de l'analyse spectrale.

Pour exposer et faire comprendre les possibilités de cet instrument, il est indispensable d'en rappeler le principe fondamental, les caractéristiques essentielles et de décrire quelques-unes de ses particularités de réalisation.

II. Principe fondamental

Il faut tout d'abord remarquer que, contrairement au processus photographique ou aux autres appareils à lecture directe, la mesure de l'intensité relative des raies du spectre ne donne pas lieu à une intégration préalable sur un temps donné. C'est la valeur instantanée du rapport de l'intensité de la raie d'analyse à celle de la raie de base prise pour étalon interne qui est indiquée par l'instrument. En d'autres termes, on enregistre bien directement un rapport d'intensité et non un rapport de quantité d'énergie.

Ce fait est capital car c'est ce qui permet de suivre dans le temps d'une façon continue l'évolution de ce rapport ou de ses termes composants et d'être ainsi renseigné sur un grand nombre de phénomènes qui, jusqu'ici, étaient restés inaperçus.

III. Caracteristiques essentielles

Sans entrer dans des considérations trop spéciales à l'électronique, je vais m'efforcer d'exposer le principe même de l'appareil et montrer comment on doit interpréter les renseignements qu'il peut nous donner.

La Fig. 1 représente un schéma de principe montrant le générateur, le spectrographe, les deux multiplicateurs déplaçables manuellement le long du spectre et les deux chaînes d'amplification identiques.

Je ne reviendrai pas en détail sur les caractéristiques du système d'amplification que j'ai déjà décrites l'année dernière, me bornant à rappeler que:

VOL
5
1952/

1. L'amplification est entièrement basée sur la modulation de l'étincelle *, c'est-à-dire que l'on utilise des amplificateurs à courant alternatif, ce qui élimine la dérive et les ajustements indispensables des amplificateurs à courant continu.

2. La réponse des multiplicateurs et de chaque chaîne est linéaire et la stabilité instantanée et dans le temps est considérable.

C'est du reste cette stabilité du coefficient d'amplification obtenue par un taux élevé de contre-réaction, qui rend possible la mesure potentiométrique par un galvanomètre de zéro des deux tensions amplifiées séparément plusieurs millions de fois.

Si l'on éclaire les deux fentes réceptrices par une même source modulée à la fréquence de 100 cps et d'intensité variable, l'aiguille du potentiomètre enregistre pratiquement une droite pendant un temps indéterminé. L'examen des minimes

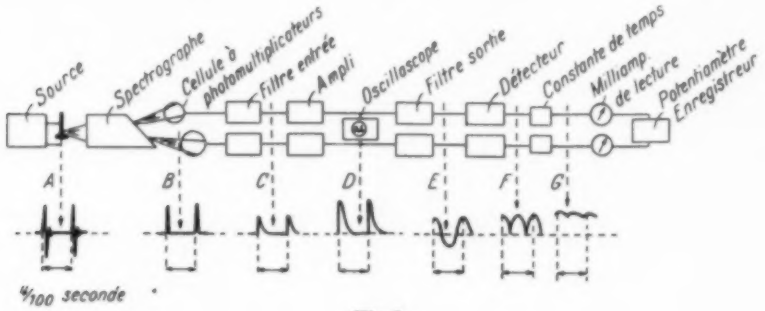


Fig. 1.

sinuosités de la droite permet de définir la précision intrinsèque du dispositif électronique à une valeur de l'ordre de 0,2 % du rapport des intensités lumineuses comparées.

Aux points *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G* ont été figurés des oscillogrammes de la forme du phénomène après chaque transformation.

En *A*, l'étincelle condensée sous sa forme habituelle d'onde amortie à front raide, dont les trains se succèdent à la fréquence de 100 cycles p.s.

En *B*, les impulsions lumineuses de même fréquence mais de durée extrêmement brève (quelques microsecondes) émises par les atomes excités ou ionisés par la décharge électrique. Ces impulsions viennent frapper la couche photo-sensible des multiplicateurs et engendrent un «signal» électrique de même forme.

En *C*, après passage dans le filtre d'entrée dont le but est de réduire le «bruit de fond» et de tirer un maximum de rendement de l'amplification, le signal prend la forme que l'on voit sur l'oscillographe cathodique de l'instrument en *D* après amplification.

En *E*, le filtre de bande qui a éliminé les phénomènes parasites de l'amplification ne laisse plus subsister que la fondamentale du signal sous sa forme sinusoïdale pure.

* L'appareil n'est pas limité à l'émission par étincelle condensée il peut être utilisé avec l'arc alternatif qui donne une modulation de l'émission équivalente en fréquence. Il peut être utilisé avec l'arc continu interrompu à la condition que la modulation ait lieu à 100 cps, ou même avec l'arc continu ordinaire en utilisant sur le trajet des rayons un disque modulateur à 100 cps entraîné par un petit moteur synchrone.

En F, le «détecteur» a redressé le signal alternatif pour le rendre mesurable par des galvanomètres classiques.

En G, on a ajouté une constante de temps d'une fraction de seconde pour intégrer un petit nombre d'étincelles de façon à ne pas perturber les instruments de mesure par des irrégularités instantanées de l'étincelage, sans toutefois empêcher de suivre l'évolution continue du phénomène étudié.

Au bout des deux chaînes, un potentiomètre enregistreur trace sur un diagramme l'évolution des phénomènes dans la forme que nous vous présenterons tout à l'heure.

Revenons à présent au point D. Il est possible, à l'aide d'un simple commutateur, de brancher l'oscillographe cathodique, soit sur l'une, soit sur l'autre des deux chaînes d'amplification, soit sur les deux chaînes à la fois. Dans les deux premiers cas on peut observer l'intensité de l'une ou l'autre des deux raies sur lesquelles sont placées les fentes de sortie de l'instrument; dans le dernier cas on peut observer directement la différence des intensités des deux raies et ce, étincelle par étincelle.

Remarquons en passant que cette observation simultanée des intensités instantanées des deux raies n'est possible que grâce à la rigoureuse concordance de phasé des deux chaînes d'amplification, ce qui est une caractéristique intéressante de l'amplification.

IV. Interpretation des indications de l'instrument

Voyons maintenant quelles sont les indications intéressantes que nous révèle l'instrument:

Supposons que nous soumettons un échantillon à la décharge électrique après avoir braqué les multiplicateurs sur deux raies du spectre.

Dès le début du flambage, nous pouvons observer:

1. Le milliampèremètre de la raie de base qui nous donne une valeur approchée en absolu de l'intensité de la raie de l'étalon interne. Cette intensité sera assez rapidement variable (décroissante en général dès le début) mais, par référence à un essai précédent, nous devons retrouver en fonction du temps des valeurs *voisines*.

Nous ne pouvons pas dire *égales* car nos techniques actuelles de reproductions correctes de l'étincelage: générateur, échantillons, graphites, éclairement de la fente d'entrée, etc. sont encore très incorrectes.

Cependant, la précision est déjà suffisante pour que nous puissions distinguer deux alliages d'aluminium dans lesquels la teneur en métal de base diffère de 5% environ.

Dans tous les cas, comme nous le disions, la référence à un essai antérieur, sera déjà une bonne indication que tout est normal.

2. Le milliampèremètre de la raie d'analyse nous renseignera instantanément sur l'intensité de cette dernière et nous pourrons modifier à notre gré le coefficient d'amplification pour rendre comparable cette intensité à celle de la raie du métal de base.

N'oublions pas, en effet, qu'il est possible de comparer entre elles deux raies dont les intensités relatives sont très différentes et même dans le rapport de 1 à 100000.

Cette propriété de la lecture directe multiplie à l'infini les nombres pairs de raies utilisables par rapport à la méthode photographique.

VOL
5
1952/

3. L'écran de l'oscilloscope nous renseignera sur la qualité de l'étincelage. Avec un peu d'habitude, nous observerons aisément un mauvais fonctionnement du générateur par la coïncidence des fréquences des défauts visibles sur l'écran avec de minimes variations du bruit de l'étincelle.

En utilisant le commutateur pour observer sur l'écran la raie du métal d'analyse, nous aurons aussi une idée du comportement de cette raie.

Si, enfin, nous plaçons le commutateur sur la position qui donne la différence des intensités des deux raies, nous aurons instantanément une indication sur «l'homologie» de ces deux raies.

Cette méthode s'est révélée extrêmement utile.

4. L'enregistreur pendant ce temps trace la courbe des variations du rapport des intensités des deux raies et je vais vous montrer l'interprétation que l'on peut en tirer.

V. Influence de l'etat de surface

La Fig. 2 représente une série de diagrammes enregistrés au cours d'essais sur l'état de surface des échantillons.

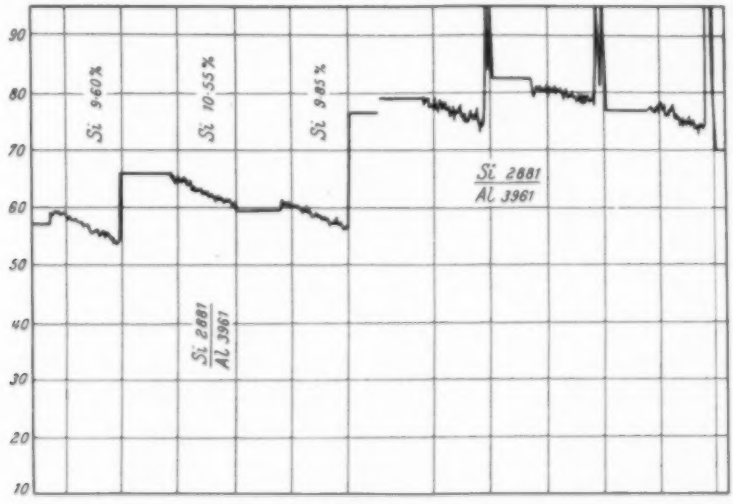


Fig. 2.

De gauche à droite, on voit des évolutions successives du rapport des intensités $\frac{\text{Si 2881}}{\text{Al 3961}}$.

Dans les trois premiers cas on remarque que les sinuosités du diagramme sont assez accusées et irrégulières. Il s'agit d'un échantillon d'alliage à fort Si, dont la surface a été travaillée au tour, sans précautions spéciales et qui a été abandonnée à l'air pendant plusieurs heures.

Les trois diagrammes de gauche ont trait aux mêmes échantillons mais travaillés au tour à l'outil pelle de diamant pour obtenir une surface polie, et l'étincelage a été appliqué aussi tôt après le travail.

On remarque la finesse et la régularité des évolutions.

Je ne prétends pas donner des résultats d'une étude que nous n'avons pu faire méthodiquement. Cette présentation de diagrammes a n'est là que pour montrer ce qu'on peut attendre de l'appareil.

VI. Influence de la texture du graphite des contre-electrodes

La Fig. 3 à droite montre deux évolutions du rapport $\frac{\text{Mn 2949}}{\text{Al 3961}}$ dans un Duralumin; les deux évolutions ont été faites dans des conditions aussi identiques que possible mais avec des contre-électrodes en graphite de texture et dureté différentes, taillées en hémisphère de façon identique.

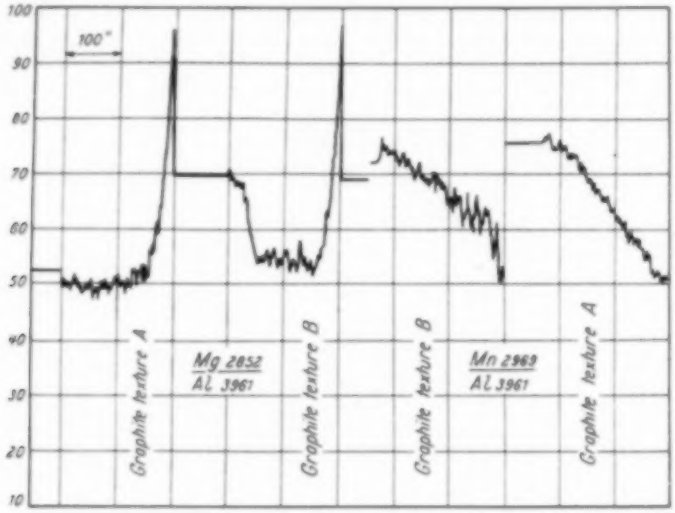


Fig. 3.

La différence est frappante au point-de-vue régularité de l'évolution.

Les deux évolutions de gauche $\frac{\text{Mg 2852}}{\text{Al 3961}}$ confirment la différence observée mais, en plus, font apparaître un phénomène important sur la durée possible de l'étincelage.

En effet, on note sur l'évolution, qu'après une tendance à stabilisation à une valeur moyenne, la valeur du rapport augmente brusquement et tend à trouver une autre stabilisation. Il est difficile de se prononcer sur la raison de ce phénomène que l'on peut reproduire avec ce genre de graphite.

Là encore nous ne pouvons donner qu'une ébauche d'étude mais nous montrons la facilité et la rapidité offertes par l'instrument.

Je profite de ces exemples d'évolution pour remarquer incidemment que l'aspect général du graphique caractérise nettement le genre de métal, tout au moins pour certains composants et certains alliages. Le Mg, par exemple, donne toujours une évolution pseudo-parabolique, il en est de méme du Be.

Le Mn donne une évolution rectiligne à une pente qui semble dépendre de sa teneur.

Le Si et Fe donnent une évolution analogue à Mn mais avec une pente très faible.

VII. Influence de la temperature des echantillons

La Fig. 4 montre une série d'évolutions en faisant varier la température de l'échantillon.

On note, de droite à gauche, la forme générale des évolutions qui tendent vers la droite inclinée à pente régulière que nous avons déjà vue sur la Fig. 3 pour le même rapport.

Il *semble* que la bonne évolution est obtenue quand la température ne varie que très peu pendant l'étincelage.

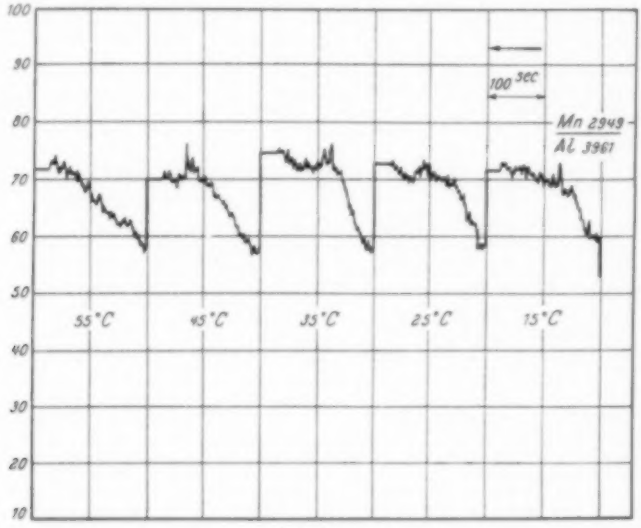


Fig. 4.

Nous avons, en effet, remarqué que dans tous les alliages d'Al il suffisait de chauffer les échantillons à une température de 20 à 30° au-dessus de l'ambiance pour obtenir des évolutions régulières et reproductibles.

Chacune des évolutions dure environ 200 sec; sur ces diagrammes on voit qu'une telle étude peut être menée très rapidement.

VIII. Influence de l'homogeneite de l'alliage

La Fig. 5 montre les évolutions de différentes raies du Zn dans les alliages d'aluminium avec des teneurs différentes.

Ici, on remarque que les évolutions sont très irrégulières, même à de très faibles teneurs. L'observation de l'oscilloscope cathodique pendant ces évolutions montre que les raies du Zn ne sont pas homologues à celles de l'Al. Il semble impossible, quel que soit le régime adopté par le générateur, d'obtenir une évolution stable. Doit-on accuser l'homogénéité de l'alliage ou le comportement des raies du Zn? Nous n'avons pas disposé du temps nécessaire pour pousser plus loin cette étude.

On remarquera qu'une évolution de Si dans les mêmes alliages, quoique plus régulière, ne ressemble pas aux évolutions habituelles de ce métal qui sont très régulières. Il faut y voir probablement une influence de la perturbation due à la présence du Zn.

IX. Quelques exemples d'evolution d'etude

La Fig. 6 montre, de droite à gauche :

1. Une évolution du fond continu du spectre vers 3100 Å en fonction de la raie Al 3961 en régime d'étincelle caractérisée.

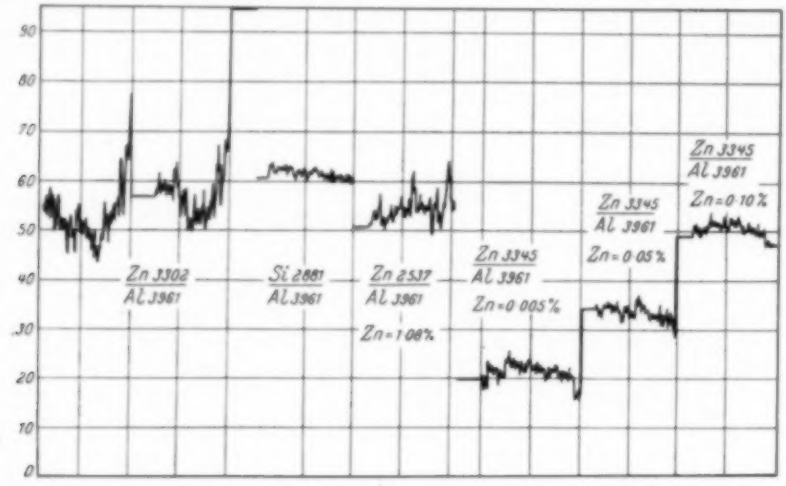


Fig. 5.

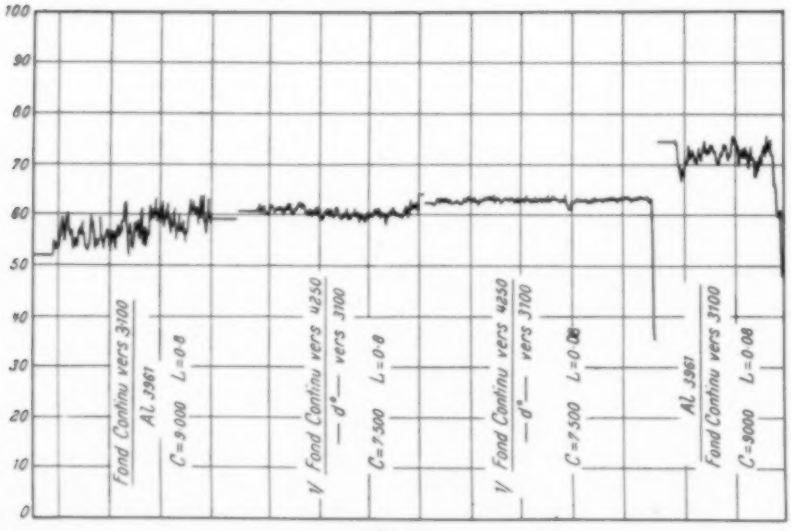

Fond Continu vers 3100 / Al 3961 C = 9.000 L = 0.8
V Fond Continu vers 4250 / — d° — vers 3100 C = 7.500 L = 0.8
V Fond Continu vers 4250 / — d° — vers 3100 C = 7.500 L = 0.08
Al 3961 / Fond Continu vers 3100 C = 3000 L = 0.08

Fig. 6.

2. L'évolution du rapport des deux fonds continus vers 3100 et 4200 Å en régime d'étincelle ; la constance du rapport est remarquable et donne en passant une idée de la constance de l'amplification dont nous avons parlé au début et qui est un diagramme rectiligne que l'instrument trace lorsque le rapport éclairement des

fentes réceptrices est constant, même si les termes du rapport sont très variables en restant homothétiques.

3. Même évolution mais en se rapprochant du régime d'arc par augmentation de l'inductance du circuit oscillant du générateur. On remarque que l'évolution est beaucoup irrégulière.

4. L'évolution Fond continu sur raie d'Aluminium en régime arc du générateur que l'on peut comparer à la première évolution. On voit qu'en régime d'arc la stabilité de répartition de l'énergie dans les différentes raies et le fond continu est moins bonne.

Nous avons toujours observé que les meilleures évolutions sont obtenues en caractère d'étincelle et il y a là aussi beaucoup à chercher.

Conclusion

Il est très difficile d'exposer sans démonstration les modes opératoires que l'on peut pratiquer sur un instrument aussi souple que le spectro-lecteur.

Dès le départ de l'étude, j'avais compris l'intérêt qu'il y avait à donner aux spécialistes un instrument qui permette:

a) la mesure précise de l'intensité d'une raie spectrale d'une manière instantanée (on pourrait toujours et facilement intégrer par la suite), sa comparaison précise et enregistrée à celle d'une autre raie, même dans le rapport de 1 à 10000.

b) qui soit stable dans le temps et s'accommode des inévitables variations de conditions ambiantes;

c) qui puisse tendre à des mesures en absolu en tenant compte de ses constantes d'étalonnage.

Les difficultés à vaincre pour améliorer l'analyse spectrale sont encore malheureusement considérables mais notre instrument à un mérite: il nous permet de les constater et de mesurer une par une l'importance des causes d'erreurs.

Si, quelquefois, il ne nous permet pas de trouver la cause, au moins nous donne-t-il une vue exacte de l'effet qui nous permettra peut-être de déceler plus tard la ou les causes.

Lorsqu'on regarde l'ensemble des résultats obtenus par la méthode photographique, malgré sa lenteur et ses difficultés, on est fondé à croire que, mis entre les mains des savants qui ont su obtenir ces résultats, les moyens rapides d'exploration et de mesure offerts par le spectro-lecteur automatique permettront de résoudre un grand nombre de problèmes importants et, en particulier, de donner une réponse aux questions que j'ai laissé pendantes au cours de l'examen des diagrammes d'évolutions.

Summary

The author describes briefly the principles of the direct-reading apparatus made by the *Cie Radio-Cinéma* and then outlines a number of uses in spectrochemical research in addition to its purely analytical purpose. In particular, he describes how the indicating unit can be used to check the uniformity of a source, and the degree to which line-pairs are homologous. Specimen shape and surface condition have been examined, and the value of different types of graphite as counter-electrodes, also the effect of specimen temperature.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 182 to 183. Pergamon Press Ltd., London

Lavoro in collaborazione in corso per la unificazione di un metodo di analisi quantitativa spettrografica delle ghise

A. PORTALUPI

Per giungere alla unificazione di un metodo di analisi spettrografica delle ghise, si è costituito un sottocomitato ristretto del Centro Ricerche Spettrografiche, al quale hanno aderito i seguenti laboratori nelle persone degli spettrografisti a fianco indicati:

— Laboratorio Centrale della Soc. Alfa Romeo (Dr. ssa SORAGNA).
— Centro Ricerche e Controlli delle A.F.L. Falck (Dr. BALDI).
— Laboratorio della Soc. Fiat Grandi Motori (Dr. ssa ROSETTA).
— Laboratorio Centrale della Soc. RIV (Dr. PORTALUPI).

Il programma di lavoro, in parte già svolto, comprende:

1. Preparazione di una serie di campioni-tipo di ghise, aventi composizioni il più possibile ben distribuite nel campo prescelto dei tenori per i singoli elementi silicio, manganese, cromo, nickel e molibdeno. La preparazione di questi campioni stabiliti in numero di cinque, (che sono stati ricavati da lingottini colati in terra alla temperatura di 1250° C) è già stata effettuata, a cura del Laboratorio Centrale della Soc. RIV di Torino.

2. Accurata analisi chimica dei suddetti campioni, da eseguire a cura dei laboratori chimici delle stesse Società che avevano aderito al Sottocomitato.

Anche questa parte del lavoro è stata completata. I risultati delle analisi, eseguite presso i 4 laboratori, hanno fornito con soddisfacente concordanza i valori medi, per i singoli elementi raccolti nella tabella che segue:

	Camp. N.° 1	*Camp. N.° 2*	*Camp. N.° 3*	*Camp. N.° 4*	*Camp. N.° 5*
Silicio (%)	1,33	2,61	3,04	2,05	1,86
Manganese (%)	1,05	0,63	1,37	0,81	0,84
Cromo (%)	0,85	0,25	0,64	0,41	0,44
Nickel (%)	1,23	0,40	0,72	0,77	0,83
Molibdeno (%)	0,96	0,17	0,46	0,29	—

3. Messa a punto del metodo unificato. Per questo sono tenuti presenti i seguenti criteri principali:

a) Unificazione sia del metodo relativo alla tecnica del campione a superficie piana con controelettrodo, sia del metodo relativo alla tecnica della coppia di elettrodi.

b) Scelta razionale delle prescrizioni di lavoro, tra quelle attualmente in uso e già sperimentate, e quelle consigliate nei vari lavori comparsi nella letteratura.

VOL 5 1952/

I lavori del Sottocomitato sono facilitati dal fatto che tutti i laboratori aderenti dispongono della stessa attrezzatura consistente in uno spettrografo *Zeiss* Qu 24, generatore di scintille *Heraeus* Mod. Il e fotometro per righe spettrali *Zeiss*.

Una prima serie di prove, a scopo orientativo, benchè sia ancora in corso l'elaborazione dei risultati, permette già di trarre qualche indicazione sui seguenti punti:

a) Scelta del tipo di lastre più adatte, fra quelle attualmente in commercio.

b) Condizioni di sviluppo e fissaggio.

c) Modalità di lettura al fotometro e di valutazione dei risultati.

Il sottocomitato si riserva di dare, non appena possibile, ampia e dettagliata relazione dei risultati conclusivi, lieto se da parte dei presenti a questo Colloquio potrà essere dato qualche suggerimento utile al proseguimento del lavoro.

Summary

This paper outlines the scope of a co-operative research by five laboratories on the quantitative spectrographic analysis of cast iron, using spark spectra.

VOL.
5
52/53

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 184 to 200. Pergamon Press Ltd., London

Ricerca delle principali cause di errore nelle determinazioni quantometriche eseguite con quantometro A.R.L. (S.Q.A.)

L. Bartoli e C. Becchio

Terni, Acciaierie, Servizio Studi e Prove

Generalità

Questa relazione si occupa degli errori nelle determinazioni quantometriche, della loro grandezza nei diversi casi, dell'influenza degli errori parziali su quello totale, ed infine delle loro possibili cause.

Quanto verrà esposto è stato sviluppato sulla base dell'esperienza acquisita nella fase di messa a punto di un quantometro *A.R.L.* installato presso le Acciaierie della Soc. „TERNI". Benchè tale quantometro permetta l'analisi a lettura diretta anche degli acciai altolegati, per deficienza degli standards necessari esso è per il momento adibito esclusivamente al dosaggio degli acciai bassolegati.

Ci occuperemo pertanto solo dei problemi inerenti a questo tipo di analisi, astendoci dal descrivere l'apparecchio giacchè almeno nelle linee fondamentali, esso è molto conosciuto.

Le caratteristiche e le condizioni di lavoro dell'apparecchio adoperato sono comunque le seguenti:

- Apparecchio S.Q.A. (Spectrograph Quantometer Adapter) con spettrografo a reticolo di due metri, generatore tipo High Precision, e complesso quantometrico inserito su righe del primo ordine. (Le righe del secondo ordine sono riservate all'analisi per via spettrografica);
- Fessura principale normalmente registrata a 60 μ;
- Scarica tra punta di grafite e piano del campione (opportunamente smerigliato con striscie di alundum cinque zeri), ottenuta dal generatore Multisource del complesso High Precision;
- Prescarica di 10 secondi;
- Scarica di circa 20 secondi;
- Parametri elettrici adottati per la scarica: induttanza 50 μH; capacità 10 μF; resistenza 5 ohm; tensione di cresta del circuito di potenza: 1000 V;
- Elettrodi della ditta „National" (Special grade).

L'apparecchiatura funziona attualmente senza il condizionamento dell'aria.

Il metodo seguito in questa ricerca è il metodo statistico; gli errori infatti si presentano come variabili casuali, e detto metodo quindi è il solo che può condurre a conclusioni più fondate e razionali.

Questa ricerca si ripromette, in linea principale, di stabilire le tolleranze con le quali si possono dare le determinazioni analitiche e, in linea subordinata, di accertare se le condizioni di lavoro suggerite dalla Casa costruttrice, siano le migliori anche in un caso particolare come quello in esame.

Le cause di errore nelle determinazioni quantometriche saranno esaminate nel seguente ordine, che è suggerito dal modo stesso con cui avviene l'analisi:

Errori caratteristici del quantometro

Errore del complesso registratore-elettrometro

Con le prove ad esso relative si potrà stimare la precisione dell'apparecchio nella misura delle tensioni sui condensatori caricati dalla corrente delle fotocellule.

Errore di riproducibilità fotometrica

Si eseguiranno delle letture quando le fotocellule siano colpite dalla luce fornita da una lampadina a corrente opportunamente regolata. La determinazione di questo errore è molto importante in quanto riguarda quel complesso che è peculiare del quantometro e lo distingue dal normale spettrografo. Detto errore è in generale minore di quello densitometrico e di calibrazione della lastra nella normale tecnica spettrografica [1]; è questa una della ragioni per cui, a parità di altre condizioni, le determinazioni quantometriche risultano più precise di quelle spettrografiche.

Errori causati dalla eccitazione e dalle condizioni fisiche del campione

Verrà esaminata la dispersione delle letture per i diversi elementi quando si ripeta un certo numero di volte l'analisi del medesimo campione. Questo errore di riproducibilità si potrà ritenere come errore accidentale della misura, ed assume quindi una importanza fondamentale: per questo motivo, ed a titolo di riprova, l'analisi di questo errore è stata estesa ad un certo numero di provini di acciaio piuttosto dissimili.

Errore di calibratura

Aspetti generali

Come è noto, l'errore sistematico di misure del genere si elimina del tutto solo con una calibrazione assolutamente esatta; nel caso in esame però, dato che tale calibratura si ottiene con una operazione molto simile ad una analisi di campioni a concentrazione nota, sarà inevitabile la presenza di un certo errore di calibrazione, errore che va riguardato come sistematico, giacchè si ripercuote su tutte le analisi eseguite con quella calibratura. Si studierà quindi l'influenza di questo errore sull'errore finale della misura.

Importanza pratica della qualità degli standards

Posta in rilievo l'importanza di avere standards omogenei e di composizione chimica certa, verrà esposto un semplice metodo che permette la convalidazione dei valori analitici degli standards stessi.

Calibratura eseguita con la media

Esaminati ed osservati sperimentalmente gli errori conseguenti l'operazione di calibratura, verrà esposto un metodo, analiticamente giustificabile, che permette di ridurre l'errore dovuto a tale operazione.

Errore dovuto all'influenza dei trattamenti termici subiti dal campione

Una questione molto importante che può limitare le possibilità della spettroanalisi, è l'influenza che il trattamento termico dei provini può esercitare sui valori analitici. Verranno quindi esaminati acciai di tipo diverso, sottoposti, nei rispettivi provini, a diversi trattamenti termici, e i risultati verranno confrontati con un metodo statistico noto come „prova di t".

Confronto delle determinazioni del quantometro con le determinazioni ottenute per via umida

Si procederà ad un confronto tra le analisi di routine eseguite per il controllo della produzione dal Laboratorio Chimico Centrale dello Stabilimento e quelle eseguite con il quantometro.

0. Metodi statistici impiegati

Come abbiamo già detto, lo scopo principale di questa ricerca é l'accertamento della tolleranza con la quale si può dare una determinazione analitica. Tale tolleranza è molto importante: è bensì vero che in alcuni casi la fabbricazione ed il controllo della produzione dell'acciaio non richiedono misure molto precise del tenore dei diversi elementi, ma in altri casi la situazione è completamente capovolta. E quindi necessario che il Laboratorio Spettrografico non solo dia la determinazione analitica più plausibile, tra le diverse che può aver trovato, ma occorre anche che fissi dei limiti entro i quali il metallurgista abbia la certezza che si trovi il vero tenore dell'elemento.

È noto che una variabile casuale continua, come può essere considerato l'errore, è caratterizzata da una funzione nota come funzione normale o di Gauss che, rappresentata in coordinate cartesiane, ha la caratteristica forma a campana: tale funzione porta in ascissa lo scarto dalla media della variabile casuale ed in ordinata la probabilità di quello scarto. In armonia con i principi del calcolo delle probabilità, tale funzione rappresenta anche una curva di distribuzione o di frequenza: avremo cioè una curva molto simile se porteremo in ascissa il valore degli scarti ed in ordinata il numero delle volte che si è presentato ciascuno scarto.

Questa somiglianza tra le due curve, somiglianza che cresce con il numero delle prove, secondo il teorema di Bernouilli, permette di calcolare la probabilità di un certo scarto di una variabile casuale: ripetendo infatti un certo numero di volte una stessa misura, potremo calcolare la frequenza relativa e disegnare quindi una curva di distribuzione.

Per ognuna delle analisi future, saremo allora in grado, identificando la curva di frequenza con la curva di Gauss, di calcolare la probabilità di ottenere una certa determinazione.

Entrambe queste curve sono definite da un solo parametro che è il cosidetto „Errore tipico" (= *e.t.*) facilmente calcolabile dalla formula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma d_i^2}{n-1}} \qquad (1)$$

in cui d_i = scarti delle misure dalla media; n = numero delle misure.

Tale parametro, caratterizzando completamente le curve, permette di trasferire tutte le operazioni dal campo grafico al campo numerico. Per fare questo, rammentiamo che si può dimostrare che la probabilità di uno scarto inferiore allo *e.t.* è 0,68, e quella di uno scarto inferiore a tre volte lo *e.t.* è 0,9973; si ha quindi la certezza pratica che lo scarto si mantenga inferiore a questo ultimo limite, che sarà quindi possibile assumere come tolleranza delle determinazioni nei casi ove occorra (vedi nota).

Riassumento, il metodo impiegato per stabilire la tolleranza entro cui si potrà essere certi che si mantenga il vero tenore degli elementi, si può ridurre a quanto segue:

1. Eseguire molte prove su uno stesso campione e calcolare lo *e.t.*

2. Ripetere quanto sopra su diversi campioni e prendere la media degli *e.t.* calcolati per ogni campione.

3. Assumere come tolleranza della misurazione tre volte il valore trovato.

Altro strumento statistico di cui ci siamo serviti in questa ricerca, è la cosidetta „prova di t".

Questa prova consiste nel determinare la „significatività" della differenza di due medie; se cioè eseguiamo delle misure su due campioni, allo scopo di verificare se essi sono eguali, non potremo senz'altro affermare che i due campioni sono diversi solo perchè le medie delle misure sui due campioni sono tali. Ogni misura infatti é affetta da un certo errore, e da un errore seppure più piccolo è affetta anche la media di più misure.

La „prova di t" consiste nel verificare se la differenza delle medie è puramente casuale oppure in che grado si può ritenere tale. In altre parole, la „prova di t" permette di calcolare la probabilità che la differenza tra due medie sia esclusivamente dovuta al caso.

Tale prova è stata applicata là dove si dovevano esaminare le differenze indotte nei valori analitici dai trattamenti termici subiti dai provini. Tali differenze sono piuttosto piccole e la dispersione delle misure è invece tutt'altro che trascurabile; sarebbe stato invero piuttosto difficile senza questo metodo, poter stabilire se le differenze tra le medie erano o no significative, ossia poter dire se un trattamento termico dell'acciaio inducesse o meno delle variazioni nelle determinazioni analitiche.

Oltre ai metodi a cui abbiamo accennato, sono stati adoperati anche quelli dell'analisi di correlazione per il tracciamento dei grafici e delle curve di valori piuttosto dispersi, che non si adagiavano regolarmente su una linea a variazione uniforme quale si poteva attendere dalla natura fisica del fenomeno.

1. Errori caratteristici del quantometro

Errori del complesso registratore-elettrometro.

È questo il primo errore che è stato considerato, giacchè impossibile sarebbe una qualsiasi determinazione quantometrica se non si potesse disporre di un apparecchio scrivente sufficientemente preciso. Notando che la scala di questo apparecchio scrivente deve in qualche caso coprire dei campi di concentrazione che possono assommare anche al 5%, si vede come occorra uno strumento molto preciso se si vogliono eseguire misure in campi di concentrazione così grandi con una esattezza paragonabile a quella dei metodi chimici.

La prova per misurare questo errore è consistita nell'applicare venticinque volte di seguito una tensione nota all'entrata dell'elettrometro, registrando ogni volta l'elongazione dello strumento. Detta tensione era fornita da una pila di notevole

Nota — Anche nel caso piuttosto raro, in cui la distribuzione delle frequenze degli scarti non segue la legge di probabilità di Gauss, sono stati stabiliti due teoremi che limitano la probabilità di uno scarto superiore ad un certo fattore dell'errore tipico. Alludiamo ai teoremi di Tchebicheff-Bienaymé e di Camp Meidel. Il teorema di Tchebicheff-Bienaymé, valevole per qualunque distribuzione, afferma che la probabilità di uno scarto maggiore di $\pm \frac{x}{\sigma}$ è minore di $1/\left(\frac{x}{\sigma}\right)^2$.

Il teorema di Camp Meidel, valevole solo per distribuzioni unimodali, afferma a sua volta che la probabilità di uno scarto maggiore di $\pm \frac{x}{\sigma}$ è minore di $1/2{,}25\left(\frac{x}{\sigma}\right)^2$.

In entrambi i teoremi x sta a rappresentare lo scarto e σ l'errore tipico.

capacità e dato che il passaggio di corrente era solo quello di carica del condensatore in entrata all'elettrometro, e dato anche che tutta la prova è stata condotta in un periodo di tempo relativamente breve, si può senz'altro assumere che la tensione della pila fosse costante e quindi la dispersione delle letture fosse unicamente dovuta ad un errore strumentale.

Di questa dispersione è stato calcolato lo *e.t.* applicando ai venticinque valori delle elongazioni dello strumento scrivente, la formula (1) dianzi citata.

Giudicando inutile trascrivere i valori delle singole letture, ci limitiamo a riportare il valore dello *e.t.*% che è risultato 0,09%. Moltiplicando questo valore per tre, giusta il ragionamento sviluppato parlando del metodo statistico, si otterrà il limite pratico dell'errore; saremo cioè certi praticamente, che l'errore sarà comunque minore del 0,27%.

Ci sembra opportuno aggiungere che le misure per questa prova furono eseguite con precauzioni speciali, e cioè applicando una scala più finemente divisa ed un indice più sottile di quelli originariamente montati sul registratore, allo scopo di diminuire l'errore di lettura.

Il valore dell'errore tipico medio di 0,09% si deve ritenere come perfettamente soddisfacente, esso è tra l'altro, minore dello scarto minimo che si possa apprezzare sulla carta di registrazione dell'apparecchio scrivente.

Errore di riproducibilità fotometrica

Osservando che il quantometro si riduce concettualmente ad un fotometro applicato alle diverse righe spettrali, appare naturale verificare la precisione dello strumento eseguendo con esse numerose misure della intensità luminosa di una lampadina che, per essere a corrente regolata, può considerarsi a intensità costante. Per rendere poi la misura di questa precisione più confrontabile con quella pertinente alle analisi, è opportuno misurare anzichè i valori assoluti delle intensità luminose, i rapporti della intensità che colpisce le diverse fotocellule. Questo metodo, oltre che ad essere più aderente al meccanismo dell'analisi, permette di trascurare piccole variazioni della corrente sul filamento della lampadina.

Le prove sono state eseguite impiegando la lampadina disposta sopra al reticolo, prevista dalla Casa costruttrice per scopi di controllo (test lamp). Esse hanno comportato una serie di venticinque misure dei rapporti della intensità luminosa di cinque canali rispetto ad un sesto, a seguito delle quali è stato calcolato lo *e.t.* di tali gruppi, realizzando i risultati quì appresso riportati:

Tabella A

Canale N.° . . .	1	2	3	4	5
Errore tipico . .	0,187%	0,235%	0,155%	0,242%	0,495%

La media degli *e.t.* sui cinque canali è perciò di 0,263%.

Occorre dire che questa serie di registrazioni venne eseguita con posizione degli attenuatori eguale a quella necessaria per l'analisi. Come è stato sperimentalmente osservato, la posizione di questi attenuatori, che determina il valore delle tensioni di alimentazione delle fotocellule, influenza in modo decisivo la loro corrente di buio. Tale corrente, per essere del tipo ad impulsi incoerenti, si può riguardare come una variabile casuale, ed è senz'altro la causa principale di questo errore fotometrico.

Tale errore è perciò dipendente dalla tensione di alimentazione, e questo è stato sperimentalmente verificato, ma per i nostri scopi si ritiene sufficiente riportare i dati della tabella precedente.

Anche queste letture furono eseguite valendosi di una scala e di un indice speciali: osserveremo che l'errore, essendo appena superiore a quanto si può ragionevolmente stimare sulla carta dell'apparecchio scrivente, si deve anche qui ritenere del tutto soddisfacente, come del resto è affermato dal Coheur per un apparecchio consimile [1].

2. Errori causati dalla eccitazione e dalle condizioni fisiche del campione.

Errori di riproducibilità sul campione

Come abbiamo già accennato, l'errore finale di una determinazione analitica si può sostanzialmente considerare come composto do due errori separati:

a) un errore accidentale, la cui grandezza dipende esclusivamente dal caso, e cioè da un notevole numero di cause non determinate, nessuna della quali si può considerare come preponderante;

b) un errore sistematico, e cioè un certo incremento che viene applicato a tutte le misure della serie.

Tabella B

Colata N.°	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
20378	0,17	0,88	1,20	0,90	1,42	0,17
20464	0,18	0,87	1,20	0,94	1,33	0,19
20572	0,13	0,26	0,62	0,08	0,24	0,20
20620	0,46	0,23	0,50	0,24	1,33	0,14
20636	0,36	0,51	0,78	0,63	0,24	0,20

Conviene considerare separatamente questi due errori, giacchè il primo di essi può essere considerato come non eliminabile, nascendo dalla natura stessa del metodo di misura, mentre il secondo, con opportuni artifici, può essere ragionevolmente attenuato. Il modo di accertare l'entità dell'errore accidentale separatamente dall'errore sistematico è fornito dalla prova di riproducibilità: questa prova consiste nel ripetere l'analisi di un medesimo campione un certo numero di volte. Si otterrà naturalmente una dispersione di valori, che si raggrupperanno intorno ad un valore medio secondo una curva che abbiamo chiamato di distribuzione o di frequenza.

Come abbiamo già detto, questa curva, o meglio ancora lo *e.t.* della distribuzione, ci permetterà di assegnare la probabilità di un certo scarto futuro.

Si è quindi voluta determinare nelle normali condizioni di analisi la dispersione delle determinazioni allo scopo di accertare l'errore accidentale della misura. Sono stati perciò scelti cinque provini di acciaio le cui composizioni sono date in tabella B.

I provini sono stati ottenuti tagliando la parte inferiore dei lingottini di colata; senza alcuna fucinatura i provini sono stati direttamente smerigliati su una striscia di alundum cinque zeri. Sono state eseguite 50 analisi per ciascun provino ed i risultati relativi sono riportati nelle curve della Fig. 1, in cui sono anche riportati i valori dell'errore tipico o scarto quadratico medio.

Questi valori non solo ci saranno utili per la determinazione della tolleranza con la quale potrà essere data l'analisi quantometrica, ma anche per fare un confronto delle diverse condizioni di lavoro dell'apparato.

Errore di calibratura

Aspetti generali

Per stabilire la tolleranza con la quale potrà essere data l'analisi quantometrica, rammentiamo che nell'errore totale di tale analisi è compreso anche un errore che abbiamo chiamato di calibratura, e che va riguardato come sostanzialmente sistematico. Il quantometro è fornito di due comandi per ciascun canale in modo tale che si possa variare la sensibilità e la posizione dello zero sulla scala del registratore. Il controllo di sensibilità ha lo scopo di far coincidere il massimo della scala con il

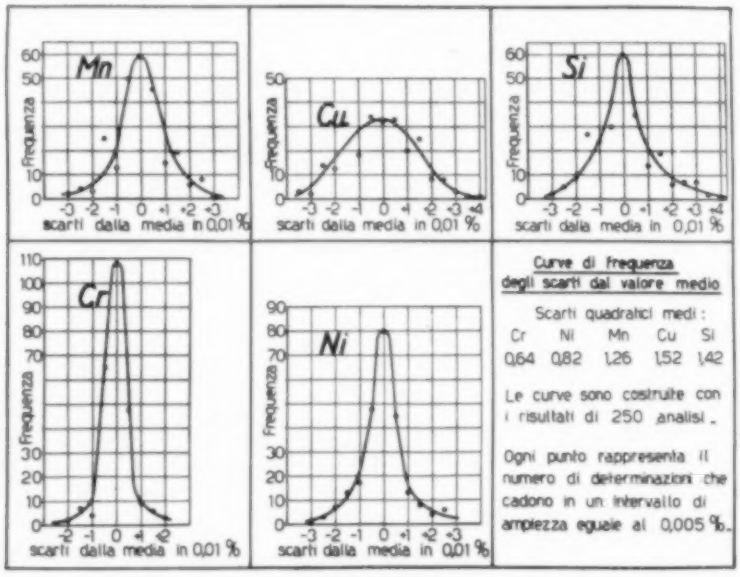

Mn
Cu
Si
Cr
Ni
Frequenza
scarti dalla media in 0,01 %
Curve di frequenza degli scarti dal valore medio
Scarti quadratici medi:
Cr Ni Mn Cu Si
0,64 0,82 1,26 1,52 1,42
Le curve sono costruite con i risultati di 250 analisi.
Ogni punto rappresenta il numero di determinazioni che cadono in un intervallo di ampiezza eguale al 0,005 %.

Fig. 1.

massimo del campo di concentrazione richiesto dall'analisi, mentre il controllo di zero ha lo scopo di eliminare dalla scala la lettura relativa al fondo continuo.

La calibrazione consiste appunto nel regolare questi due comandi in maniera opportuna: a questo fine si eseguono le analisi di due campioni di concentrazione nota e, regolando tali comandi si ottiene appunto che l'indice si porti sui punti della scala corrispondenti, nel campo di concentrazione prescelto, ai valori della concentrazione chimica.

Eseguita tale operazione, la lettura L che si otterrà successivamente analizzando campioni di concentrazione ignota C, sarà data dalla formula:

$$L = L_1 + \frac{L_2 - L_1}{C_2 - C_1}(C - C_1) = L_1\left(1 - \frac{C - C_1}{C_2 - C_1}\right) + L_2\left(\frac{C - C_1}{C_2 - C_1}\right) \qquad (2)$$

dove L_1 ed L_2 e C_1 e C_2 sono rispettivamente le letture e le concentrazioni che si sono avute durante l'operazione di calibratura. Da notare che questa relazione vale solo se effettivamente la lettura del registratore è strettamente proporzionale alla concentrazione dell'elemento: tale condizione è, almeno nei limiti degli errori, sempre verificata in pratica nel nostro apparato.

Osserviamo ora che, mentre le concentrazioni C_1 e C_2 debbono essere considerate come costanti, non altrettanto si può dire delle letture L_1 e L_2 che, come abbiamo visto dopo aver eseguito le prove di riproducibilità, sono anzi affette da un certo errore che abbiamo stimato.

L'errore finale perciò della determinazione quantometrica, sarà la composizione del già ricordato errore accidentale e di questo errore proveniente dal fatto che durante la calibrazione i campioni standard non hanno dato gli esatti valori di L_1 e L_2.

Vogliamo ora stimare la entità di questo errore di calibratura: adoperiamo a questo scopo una formula di statistica che fornisce l'errore di una grandezza che sia somma o differenza di altre, quando siano noti gli errori dei singoli addendi.

Data una formula del tipo:

$$A = B + C \tag{3}$$

chiamando s_B e s_C gli errori di B e di C, l'errore s_A di A è dato da:

$$s_A^2 = s_B^2 + s_C^2 . \tag{4}$$

Nel nostro caso assumeremo come errore il valore dell'errore tipico medio, ed inoltre considereremo i valori delle concentrazioni come costanti. Le grandezze effette da errore rimangono perciò le L e quindi, in base alla formula (2), l'errore totale della lettura σ_t sarà:

$$\sigma_t^2 = \sigma_{L_1}^2 \left| 1 - \frac{C - C_1}{C_2 - C_1} \right|^2 + \sigma_{L_2}^2 \left| \frac{C - C_1}{C_2 - C_1} \right|^2 \tag{5}$$

dove con σ_{L_1} e σ_{L_2} intendiamo rispettivamente gli errori relativi alla L_1 ed alla L_2.

Osserviamo ora che l'errore di calibrazione ha una diversa influenza secondo il tenore dell'elemento che si vuole considerare. Per i nostri scopi però, dovremo considerare il massimo di tale errore, quello cioè che corrisponde al massimo del campo di concentrazione. In queste condizioni il valore della frazione $\frac{C - C_1}{C_2 - C_1}$ è sensibilmente eguale ad uno, per cui la formula (5), facendo la ragionevole ipotesi che l'errore relativo alla L_1 sia eguale a quello relativo alla L_2 (e cioè che $\sigma_{L_1} = \sigma_{L_2} = \sigma_L$) si riduce a:

$$\sigma_t = \sigma_L \tag{6}$$

il che vuol dire che l'errore di calibratura è eguale all'errore accidentale della misura.

Rammentando che l'errore finale della misura deve essere considerato come la composizione di questi due errori (errore di calibratura σ_t ed errore accidentale σ_c) tenuto presente che questa composizione per la natura stessa degli errori deve essere considerata additiva, applicando ancora la (4) otterremo per l'errore finale S_F il valore:

$$S_F = \sqrt{\sigma_c^2 + \sigma_t^2} \tag{7}$$

e cioè, con l'ipotesi che $\sigma_L = \sigma_c$ avremo:

$$S_F = \sqrt{2}\,\sigma_c . \tag{8}$$

Importanza pratica della qualita degli standards

Dalle formule precedenti si può immediatamente desumere l'essenziale importanza di avere degli standards omogenei e di composizione chimica certa.

Se infatti i valori C_1 e C_2 sono nella formula (2) affetti da errore, ne consegue una immediata imprecisione di tutte le analisi; se poi gli standards non sono sufficientemente omogenei, aumentano gli scarti di L_1 e L_2 e quindi l'errore finale.

Nell'ipotesi che abbiamo fatto precedentemente che $\sigma_L = \sigma_e$ abbiamo sottinteso che fossero adoperati standards della stessa omogeneità dei campioni incogniti, giacchè questa è la variabile più importante relativa ai campioni che influisca sulla riproducibilità. Osserviamo ora dalla formula (7) che, al variare della omogeneità dei campioni standards varia anche σ_t e quindi il valore dell'errore finale. Vogliamo qui rilevare che questa caratteristica della omogeneità è forse più importante della stessa certezza della composizione accertata per via umida, quando il Laboratorio Spettrografico possa disporre di una certa serie di campioni da un Laboratorio Chimico, sia pure con analisi di routine: in queste condizioni, infatti è possibile risalire con notevole esattezza alla composizione effettiva degli standards basandosi appunto su quella serie di analisi.

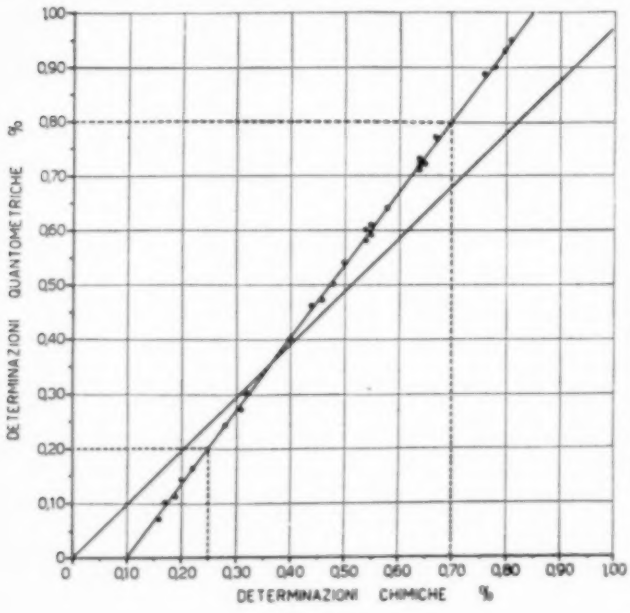


Fig. 2.

Se si calibra l'apparecchio con valori approssimati degli standards e poi con esso si eseguono le analisi di campioni già analizzati per via umida, si possono confrontare i risultati riportando in ascissa di un diagramma i risultati di un metodo ed in ordinata i risultati dell'altro: per esempio, in ascissa i valori del Quantometro ed in ordinata i valori del Laboratorio Chimico. Si otterrà così una dispersione di valori intorno ad una retta, dispersione dovuta agli errori dei due metodi.

Se la retta media della dispersione coincide con la retta a 45°, potremo concludere che i valori degli standards sono esatti; se tale coincidenza non sussiste, il tenore da assumere per gli standards può essere dedotto leggendo, nel nostro esempio, l'ordinata del punto della retta che ha per ascissa il valore approssimato dello standards.

Questo metodo che si è creduto chiarire con il diagramma dimostrativo della Fig. 2 equivale ad assumere come riferimento le medie ottenute da un certo numero di analisi; perciò se tale numero è sufficientemente grande, e si trascurano gli errori sistematici del Laboratorio Chimico, si può ritenere che i valori così dedotti della concentrazione degli standards possono essere assunti per le analisi future.

Calibratura eseguita con la media

Torniamo ora a considerare l'errore di calibratura. Abbiamo visto che tale errore, pur essendo di natura sistematica rispetto alle analisi, è causato dall'errore accidentale che si ha nell'operazione di calibratura. Abbiamo messo in rilievo l'importanza di ridurre tale errore, ed a questo scopo si è riconosciuta la necessità di adoperare standards il più possibile omogenei.

Ma anche adoperando standards siffatti, non si può pretendere di avere eliminato l'errore, ragione per cui conviene applicare un metodo che permetta, con operazioni di media, di ridurre questo errore per altra via.

Sotto questo punto di vista è apparso conveniente eseguire la calibratura due volte e porre appunto i regolatori di sensibilità e di zero nelle posizioni medie di quelle relative alle due operazioni. Infatti, ricordando che l'errore tipico σ_n di una media di n misure, ciascuna delle quali abbia un errore tipico σ, è dato da:

$$\sigma_n = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \tag{9}$$

otterremo un nuovo valore σ_t' per il valore σ_t della formula (7), ossia:

$$\sigma_t' = \frac{\sigma_t}{\sqrt{2}} \tag{10}$$

da cui si deduce che l'errore finale diminuisce in maniera sensibile in quanto, sostituendo la (10) nella formula (7) otterremo:

$$S_F^2 = \sigma_L^2 + \frac{\sigma_t^2}{2}. \tag{11}$$

Ricordando ancora che abbiamo assunto l'errore tipico σ_t degli standards e l'errore tipico accidentale σ_c, eguali allo errore σ_L dedotto dalle prove di riproducibilità, la precedente formula (11) diventa:

$$S_+^2 = \sigma_L^2 + \frac{\sigma_L^2}{2} = \sigma_L^2 \cdot 1{,}5 \tag{12}$$

e perciò:

$$S_F = 1{,}22\,\sigma_L. \tag{13}$$

Si deve ora notare che è conveniente adoperare questo metodo non solo perchè diminuisce, come abbiamo visto, l'errore tipico finale, ma anche perchè dà migliori garanzie che nella operazione di calibratura non siano stati commessi grossolani errori di manualità, errori che risultano evidenti quando le differenze tra le due successive calibrazioni risultano più grandi di quanto si debba ragionevolmente aspettare dai già ricavati valori dell'errore tipico.

Bisogna anche dire che tale formula, come tutte quelle appoggiate ai principi del Calcolo delle Probabilità ha un valore esclusivamente statistico e cioè può essere verificata soltanto dalla media di un numero sufficiente di prove. Considerando che nel nostro caso ogni prova dovrebbe essere costituita da un ragguardevole numero di analisi, sarebbe stato necessario, per compiere tale verifica, eseguire un numero di determinazioni troppo elevato. Ci si è perciò limitati ad una verifica di carattere qualitativo.

Sono state compiute due serie di 50 analisi su due diversi campioni. Nella prima di queste prove, la calibratura veniva eseguita una sola volta per ogni gruppo di 10 analisi, mentre nell'altra tale operazione veniva ripetuta due volte e, secondo

quanto abbiamo detto precedentemente, veniva assunta per i regolatori la posizione media tra quelle provate per le due operazioni.

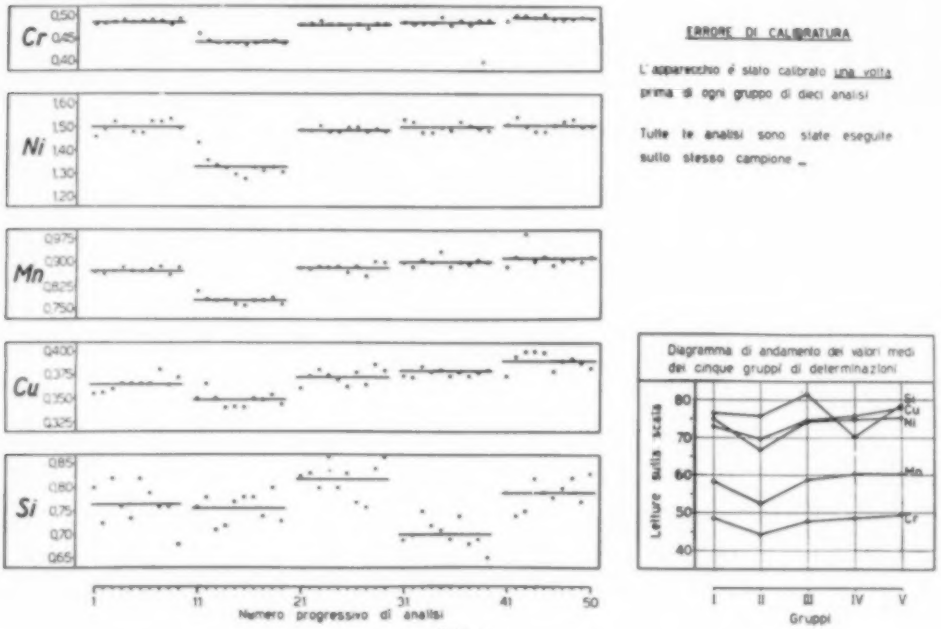

Cr
Ni
Mn
Cu
Si
Numero progressivo di analisi
ERRORE DI CALIBRATURA
L' apparecchio è stato calibrato una volta prima di ogni gruppo di dieci analisi
Tutte le analisi sono state eseguite sullo stesso campione
Diagramma di andamento dei valori medi dei cinque gruppi di determinazioni
Letture sulla scala
Gruppi

Fig. 3.

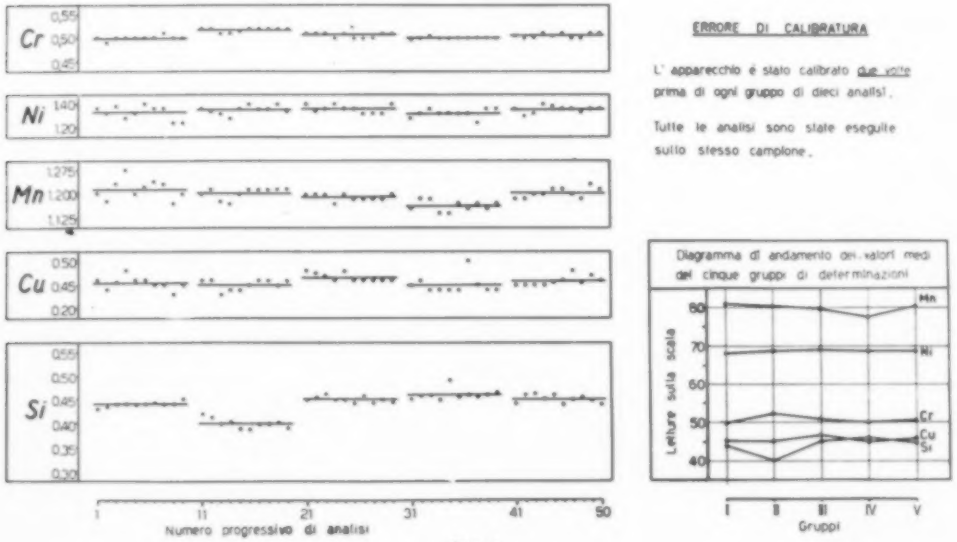

Cr
Ni
Mn
Cu
Si
Numero progressivo di analisi
ERRORE DI CALIBRATURA
L' apparecchio è stato calibrato due volte prima di ogni gruppo di dieci analisi.
Tutte le analisi sono state eseguite sullo stesso campione.
Diagramma di andamento dei valori medi dei cinque gruppi di determinazioni
Letture sulla scala
Gruppi

Fig. 4.

I risultati di queste prove sono riportati in Fig. 3 e 4 ove sono anche riportati i diagrammi di andamento dei valori medi per cinque successivi gruppi di determinazioni.

Le differenze tra tali valori si possono in gran parte attribuire all'errore di calibrazione.

Come si vede dalle Fig. 4 e 5, tale errore, nel caso che la calibratura venga eseguita due volte, risulta naturalmente minore di quello in cui tale operazione è stata eseguita una sola volta.

INFLUENZA DEI TRATTAMENTI TERMICI SUI RISULTATI ANALITICI

CAMPIONE N° 1	Cr	Ni	Mn	Cu	Si
	0,93	0,48	0,61	0,20	0,34
TRATTAMENTI	Valori medi di 10 determinazioni				
R	.919	.488	.600	.200	.341
N	.932	.481	.621	.208	.346
B	.937	.480	.623	.213	.347
T	.926	.480	.603	.209	.338

R = Ricottura (860° x 2h → r.l.f.)
N = Normalizzazione (880° x 20' → aria)
B = Bonifica (860° x 20' → acqua + 600° x 2h → aria)
T = Tempra (860° x 20' → acqua + 250° x 9h → aria)

CAMPIONE N° 3	Cr	Ni	Mn	Cu	Si
	0,63	0,26	1,35	0,24	0,55
TRATTAMENTI	Valori medi di 10 determinazioni				
R	637	.258	1371	.255	.573
N	.626	.256	1354	.234	.546
B	626	.262	1342	.241	.540
T	.633	.261	1360	.243	.565

R = Ricottura (860° x 2h → r.l.f.)
N = Normalizzazione (870° x 20' → aria)
B = Bonifica (860° x 20' → acqua + 600° x 2h → aria)
T = Tempra (860° x 20' → acqua + 250° x 9h → aria)

CAMPIONE N° 2	Cr	Ni	Mn	Cu	Si
	0,91	0,28	1,18	0,27	0,25
TRATTAMENTI	Valori medi di 10 determinazioni				
R	.915	.278	1.196	.278	.252
N	.912	.283	1.179	.273	.252
B	.914	.279	1.171	.272	.253
T	900	.281	1 166	.269	.252

R = Ricottura (860° x 2h → r.l.f.)
N = Normalizzazione (880° x 20' → aria)
B = Bonifica (860° x 20' → acqua + 600° x 2h → aria)
T = Tempra (860° x 20' → acqua + 250° x 9h → aria)

CAMPIONE N° 4	Cr	Ni	Mn	Cu	Si
	0,58	0,53	0,85	0,21	0,36
TRATTAMENTI	Valori medi di 10 determinazioni				
G	.585	.534	.853	.224	.366
R	.583	.530	.846	.212	.366
N	.587	.534	.852	.214	.366
B	.586	.526	.852	.224	.375

G = Grezzo di fusione
R = Ricottura (860° x 30' → r.l.f.)
N = Normalizzazione (880° x 15' → aria)
B = Bonifica (860° x 15' → acqua + 600° x 30' → aria)

Fig. 5.

Errore dovuto all'influenza dei trattamenti termici subiti dal campione

È stato posto in rilievo da alcuni autori [3], [4] che i diversi trattamenti termici subiti dal campione possono avere influenza sulle determinazioni analitiche eseguite per via spettrografica.

Tale influenza è molto importante sopratutto nei casi dove non si sappia con esattezza il genere di trattamento che ha subito il campione che si deve esaminare.

Quantunque non esista una trattazione teorica dell'argomento, riteniamo plausibile l'ipotesi che i diversi valori che si ottengono per effetto dei trattamenti termici, possano dipendere essenzialmente dal fatto che una diversa struttura del metallo può influire variamente sul processo di evaporazione dei singoli elementi. Tanto più plausibile è questa ipotesi se si consideri che tale evaporazione non avviene per effetto di una temperatura stazionaria sul campione, ma che tale temperatura

è rapidamente variabile, e che la temperatura media non è, con ogni probabilità, tanto elevata da permettere la fusione del metallo e quindi la distruzione dell'edificio cristallino.

Sarà quindi logico attendersi che questo fenomeno sia più o meno importante a seconda della natura della scarica.

Osservando infatti tutte le possibili scariche che sono normalmente in uso nella pratica spettrografica, dall'arco a corrente continua fino alla scintilla ad alta tensione,

PROVE DI SIGNIFICATIVITA' DELLE DIFFERENZE TRA LE MEDIE

PROVA DI "t"

CAMPIONE N° 1		Cr	Ni	Mn	Cu	Si
RT	Valore di "t"	1,13	2,24	0,92	1,29	0,33
	Significatività	N.S.	S.	N.S.	N.S.	N.S.
RB	Valore di "t"	2,74	1,60	3,35	2,47	0,48
	Significatività	S.	N.S.	S.S.	S.	N.S.
RN	Valore di "t"	2,05	1,77	1,98	1,23	0,37
	Significatività	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.

CAMPIONE N° 3		Cr	Ni	Mn	Cu	Si
RT	Valore di "t"	1,54	1,40	1,19	2,60	1,23
	Significatività	N.S.	N.S.	N.S.	S.	N.S.
RB	Valore di "t"	4,07	1,15	4,06	5,18	2,95
	Significatività	S.S.	N.S.	S.S.	S.S.	S.
RN	Valore di "t"	4,30	0,43	2,21	6,46	5,52
	Significatività	S.S.	N.S.	S.	S.S.	S.S.

CAMPIONE N° 2		Cr	Ni	Mn	Cu	Si
RT	Valore di "t"	3,27	1,97	2,75	1,27	0,00
	Significatività	S.S.	N.S.	S.	N.S.	N.S.
RB	Valore di "t"	0,16	0,56	1,79	0,87	0,32
	Significatività	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
RN	Valore di "t"	0,72	3,22	1,60	0,79	0,10
	Significatività	N.S.	S.S.	N.S.	N.S.	N.S.

CAMPIONE N° 4		Cr	Ni	Mn	Cu	Si
GR	Valore di "t"	0,36	0,84	0,79	1,07	0,10
	Significatività	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
GN	Valore di "t"	0,12	0,17	0,45	0,11	0,12
	Significatività	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
GB	Valore di "t"	0,15	2,27	0,16	0,09	0,97
	Significatività	N.S.	S.	N.S.	N.S.	N.S.

R = Campione ricotto
T = " temprato
B = " bonificato
N = " normalizzato
G = " grezzo di fusione

S.S. - La differenza tra le medie è SIGNIFICATIVA
S. - " " " " " POCO SIGNIFICATIVA
N.S. - " " " " " NON E' SIGNIFICATIVA

Fig. 6.

rileviamo che la temperatura dei vapori che è in relazione alla intensità delle diverse righe spettrali, può essere considerata separatamente dalla temperatura del campione. Sarà quindi lecito attendersi che esista un tipo di scarica che, sotto questo punto di vista, possa essere considerato più favorevole degli altri.

Con un tipo di scarica consigliato dagli *A.R.L.* sono state appunto condotte delle prove su diversi tipi di acciaio per accertare l'entità del fenomeno. È stato poi necessario servirsi di quello strumento statistico di cui si è fatto precedentemente cenno, ossia della „prova di t", onde elaborare i dati ricavati ed esprimere un giudizio conclusivo.

Non si poteva infatti a prima vista giudicare se la differenza riscontrata tra le medie era puramente casuale o se viceversa essa dipenderva da qualche causa di natura fisica.

VOL 5 1952/

Sono stati esaminati quattro tipi di acciaio le cui composizioni chimiche sono riportate in tabella nella Fig. 5. Di ogni campione vennero prelevati quattro provini, i quali subirono il trattamento rispettivamente indicato nella tabella di Fig. 5. Tutti i provini vennero poi analizzati al quantometro per dieci volte consecutive.

La tabella di Fig. 5 riporta i valori medi di queste dieci determinazioni per i quattro provini, diversamente trattati, di ogni campione.

Leggendo su ogni colonna di tale tabella, si possono osservare le variazioni delle determinazioni analitiche nei diversi stati strutturali: ricotto, normalizzato, bonificato e temprato per i campioni N.° 1, 2, 3 e grezzo di fusione, ricotto, normalizzato bonificato per il campione N.° 4.

Si è già detto come le differenze che si riscontrano nelle medie non possano senz'altro essere assunte come indicative. Sussiste infatti una certa probabilità che la differenza sia dovuta ad una ragione esclusivamente casuale.

Nella tabella di Fig. 6 sono riportati i risultati della prova di „t". Tali valori di „t" sono ricavati dal confronto di due provini del medesimo campione diversamente trattati.

Tale prova è stata però esclusivamente eseguita per le coppie che presentavano differenze maggiori; accanto al valore di „t". è riportato, per comodità di interpretazione, l'attributo di significatività. Tale attributo permette di più fondatamente giudicare se la differenza osservata tra le medie della coppia cui si riferisce, sia veramente dovute ad una alterazione della determinazione.

Come si può esservare, le differenze „significative" si distribuiscono piuttosto disordinatamente ma c'è da rilevare subito che tali differenze si presentano come veramente significative solamente in nove casi su centoventi, ed anche in tali casi le differenze sono piuttosto piccole (inferiori al 3% del tenore dell'elemento) e perciò di non eccessiva importanza se si consideri l'errore della misura.

VOL. 5 52/53

3. Confronto delle determinazioni del quantometro con le determinazioni ottenute per via umida

In base alle prove e alle considerazioni precedentemente fatte, siamo ora in grado di prevedere l'errore finale della determinazione quantometrica. Supponiamo di possedere degli standards di concentrazione nota, i quali presentino una dispersione eguale a quella dei provini che debbono essere analizzati. Se si esegue la calibrazione con una frequenza sufficiente ad annullarne la instabilità, e se tale operazione viene eseguita due volte, abbiamo già visto [vedi formula (13)] che l'errore finale si riduce a:

$$S_F = 1{,}22\,\sigma_L .$$

Ne viene di conseguenza che gli errori finali per i diversi elementi, tenendo conto degli errori di riproducibilità riportati in Fig. 1, potranno essere stimati secondo la seguente tabella:

Si	Mn	Cr	Ni	Cu
1,72%	2,08%	2,01%	1,78%	3,48%

Da notare che in questa tabella gli errori sono dati come percentuale dei diversi elementi, e che i valori indicati sono stati ricavati da 250 analisi effettuate su campioni diversi e che quindi possono essere considerati come media. Essi quindi non

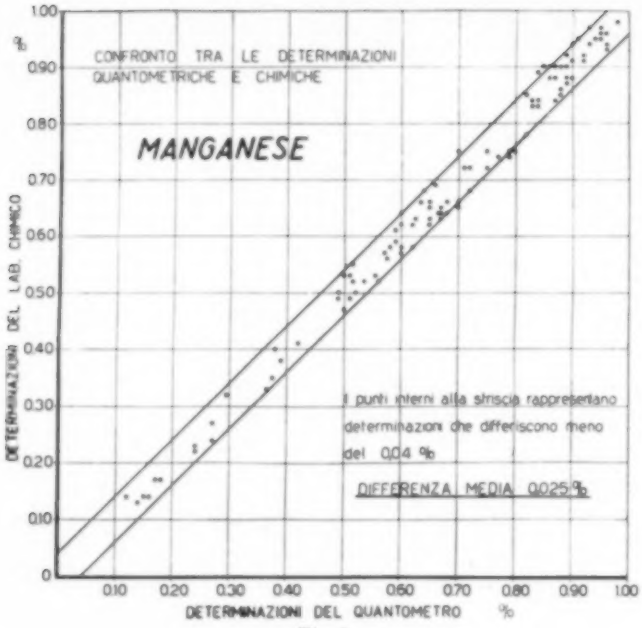

CONFRONTO TRA LE DETERMINAZIONI
QUANTOMETRICHE E CHIMICHE
MANGANESE
DETERMINAZIONI DEL LAB. CHIMICO %
DETERMINAZIONI DEL QUANTOMETRO %
I punti interni alla striscia rappresentano determinazioni che differiscono meno del 0,04 %
DIFFERENZA MEDIA 0,025 %

Fig. 7.

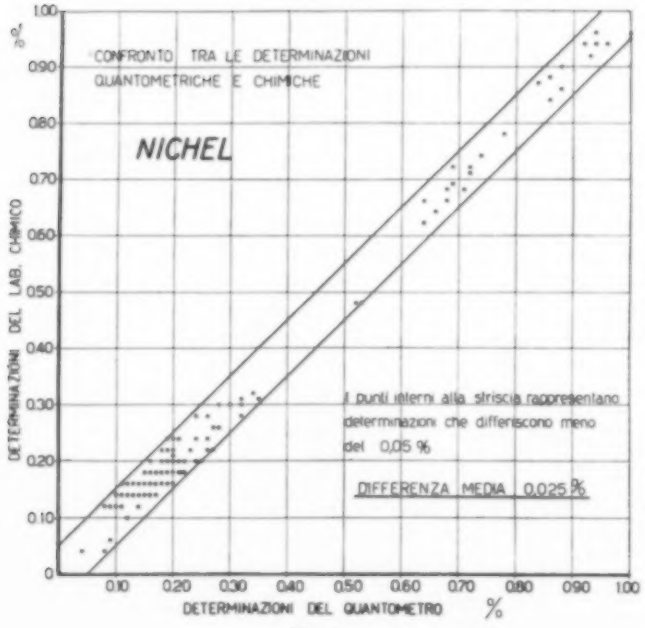

CONFRONTO TRA LE DETERMINAZIONI
QUANTOMETRICHE E CHIMICHE
NICHEL
DETERMINAZIONI DEL LAB. CHIMICO %
DETERMINAZIONI DEL QUANTOMETRO %
I punti interni alla striscia rappresentano determinazioni che differiscono meno del 0,05 %
DIFFERENZA MEDIA 0,025 %

Fig. 8.

escludono che in qualche caso particolare, si possano ottenere delle analisi più o meno precise. Occorre poi notare che le cifre date nella tabella, rappresentano degli

errori tipici. Ciò vuol dire che si ha soltanto una probabilità eguale a 0,68 che la misura abbia un errore minore. Se in qualche caso si dovesse dare dei limiti sicuri

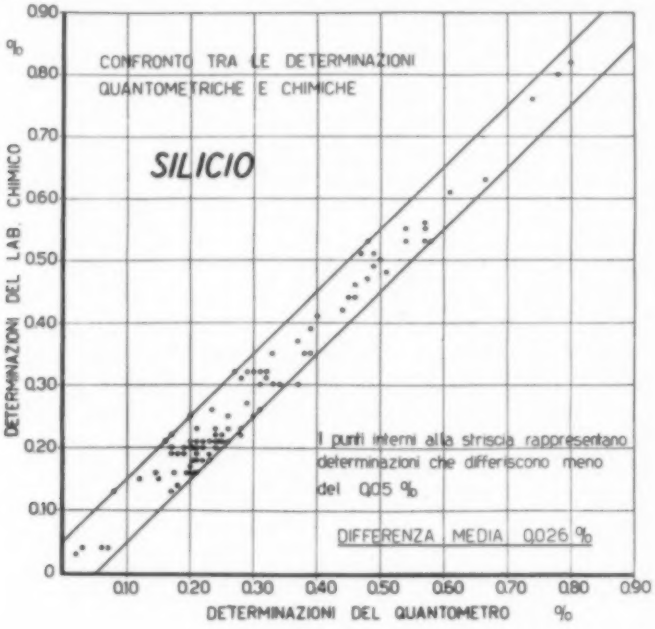

CONFRONTO TRA LE DETERMINAZIONI
QUANTOMETRICHE E CHIMICHE
SILICIO
I punti interni alla striscia rappresentano determinazioni che differiscono meno del 0,05 %
DIFFERENZA MEDIA 0,026 %
DETERMINAZIONI DEL LAB. CHIMICO %
DETERMINAZIONI DEL QUANTOMETRO %
0,10 0,20 0,30 0,40 0,50 0,60 0,70 0,80 0,90

Fig. 9.

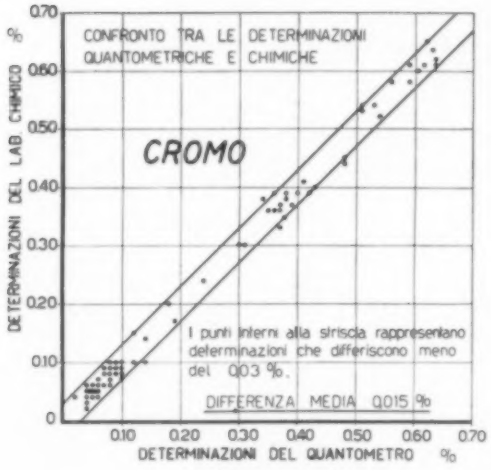

CONFRONTO TRA LE DETERMINAZIONI
QUANTOMETRICHE E CHIMICHE
CROMO
I punti interni alla striscia rappresentano determinazioni che differiscono meno del 0,03 %.
DIFFERENZA MEDIA 0,015 %
DETERMINAZIONI DEL LAB. CHIMICO %
DETERMINAZIONI DEL QUANTOMETRO %
0,10 0,20 0,30 0,40 0,50 0,60 0,70

Fig. 10.

entro i quali si trovi il vero valore della concentrazione dei diversi elementi, allora i valori della tabella dovranno essere moltiplicati per tre. In questo caso, come abbiamo accennato, e come si potrebbe dimostrare, abbiamo la probabilità 0,99733 e quindi solo ora la certezza pratica che il vero tenore giace entro i limiti di tolleranza.

Il complesso di questi risultati che abbiamo dedotto calcolando l'errore finale sulla base della misura degli errori parziali, riceve una sufficiente conferma nel confronto delle determinazioni analitiche ottenute per via chimica con quello ottenute per via quantometrica.

Tale confronto si può eseguire riportando in un diagramma in ascissa i valori ottenuti dal quantometro e in ordinata i valori ottenuti dal Laboratorio Chimico.

Le Fig. 7, 8, 9, 10 rappresentano appunto tali diagrammi; essi sono stati ottenuti riportando i valori di un centinaio di analisi di routine sia del Laboratorio Chimico che del Laboratorio Spettrografico. Su tali grafici sono state riportate delle rette che limitano un certo valore dello scarto tra le due determinazioni. Benchè in questo caso lo scarto tra le due determinazioni sia aumentato dalla presenza di un inevitabile errore accidentale del Laboratorio Chimico, pure si può notare la significativa aderenza degli scarti medi riportati nei grafici con quelli degli errori tipici riportati nella tabella precedente.

La breve ricerca che abbiamo condotto non può fornire, naturalmente, che risultati parziali ed indicativi, giacchè conclusioni definitive potranno aversi soltanto sulla base di una ricerca condotta su un grande numero di tipi di acciai.

Conclusione

Ci siamo ripromessi di esporre in questa relazione i risultati della nostra esperienza sulla messa a punto di un apparato *A.R.L.* per l'analisi spettrale a lettura diretta, occupandoci principalmente di indagare le più evidenti cause di errore di tali analisi, servendoci di strumenti e metodi statistici che permettono una più esatta valutazione dei risultati ed una più rigorosa impostazione della indagine.

VOL. 5 1952/5

Desideriamo esprimere alla Direzione degli Stabilimenti Siderurgici della Soc. Terni i nostri ringraziamenti per la liberale comprensione e l'incoraggiamento che ci sono stati di inestimabile aiuto nel lavoro di messa a punto del Quantometro *A.R.L.*, e per aver autorizzato la pubblicazione di questa memoria.

Desideriamo in particolare ringraziare l'Ing. C. Fornaci, Capo del Servizio Studi e Prove, ed il Dott. E. Marianeschi, Capo del nostro Laboratorio Metallografico.

Summary

A complete analysis of measurements made in the early stage of using an *A.R.L.* quantometer adapter for steel analysis is described, in terms of the standard deviation (*s.t.* in text) of the error from various sources. The contributions made to the error by the recording channels, the source, the method of calibration, and the degree of homogeneity of the samples are separately discussed. Finally, mean standard deviations are reported for Si, Mn, Cr, Ni and Cu in steel. Graphical comparison of the quantometric and chemical analyses obtained in routine work is also made.

Bibliografia

[1] Hasler, M. F. e Dietert, H. W.; A New Spectroscopic Source Unit. J. Opt. Soc. Amer. 1943 **33** 218. [2] Coheur, P. e Hans, A.; Direct Reading and Spectrography with one Instrument. Centre National de Recherches Metallurgiques, Liège-Belgium. [3] Harvey, C. E.; Spectrochemical Procedures. *Applied Research Lab.* Glendale, U.S.A. [4] Castro, R.; Etat actual des travaux . . . Acta, Septiéme Congres du G.A.M.S. 1947, 25-50.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 201 to 209. Pergamon Press Ltd., London

Quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements

IV. Determination of cerium, praseodymium, and neodymium in lanthanum
V. Determination of lanthanum, praseodymium, and neodymium in cerium
VI. Determination of lanthanum, cerium, and neodymium in praseodymium
VII. Determination of praseodymium in neodymium

VELMER A. FASSEL, HAROLD D. COOK, LAIRD C. KROTZ, and PAUL W. KEHRES
Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa

(Received 5. March 1952)

The chemical properties of the rare earths are so strikingly similar that mixtures of these elements defy analysis by the usual methods of analytical chemistry, except in a few cases (cerium and europium) where changes in oxidation states may be effected. Although a majority of the rare earths can be determined spectrophotometrically by means of the characteristic, sharp absorption bands of aqueous solutions of their salts [1], [2], [3], the absorbancy of the bands is not sufficient for measuring rare earth concentrations below several per cent. In this paper, emission spectrographic methods are described for the quantitative determination of those rare earths commonly associated with purified lanthanum, cerium, praseodymium, and neodymium, either during fractionations or in the separated "pure" rare earths. This investigation is a continuation of work described in earlier communications from this laboratory [4], [5]. In one of these [4], the determination of samarium in neodymium was presented.

Apparatus

The spectrograph, external optical system, excitation source, and electrode assembly which were used in this investigation have been described in detail in a previous paper [4]. Other pertinent experimental details are summarized in Table 1.

Table 1. Operating conditions for the analysis of rare earths

Spectrograph	*Jarrell-Ash* 6 m stigmatic grating spectrograph
Upper electrode (cathode)	Graphite rod, 3 mm diameter, 25 mm long, pointed at one end
Lower electrode (anode)	Shallow thin walled graphite electrode (6 mm diameter graphite with 2 mm deep cavity and wall thickness of 1/2 mm) containing a 1:1 mixture of the ignited rare earth oxides and 200 mesh powdered graphite. Anode is supported on 3 mm graphite pedestal
Analytical gap	4 mm
Excitation source	D.c. arc, 250 v, 17 to 18 amp
Length of exposure	Sample arced to complete consumption
Emulsion	Spectrum analysis No. 1 (3000–4300 Å); *Kodak* M* (4000 to 5000 Å)
Wavelength region	3300–4600 Å, second order
Development	4 min at 21° in *Eastman Kodak* D-19 with continuous agitation
Densitometry	*ARL* comparator-densitometer
Emulsion calibration	Two step sector, preliminary curve method

* *Kodak* M plates should not be confused with a class M spectral sensitivity. The class B panchromatic sensitivity, high resolving power, and high contrast of *Kodak* M plates make them very useful plates for analytical spectroscopy in the wavelength region between 4300–6700 Å.

Excitation conditions

The considerations involved in the selection of d.c. arc excitation of the samples in the form of rare earth oxide-graphite mixtures were given in detail in our previous communication [4]. Briefly stated, these factors were as follows: firstly, the desirability of exciting the samples in the same form isolated by various fractionation procedures; secondly, the convenience and sensitivity possessed by the d.c. carbon arc for exciting the spectra of refractory oxide samples; and thirdly, the possibility of attaining a high degree of internal standard compensation for the excitation variables inherent in d.c. arc sources by taking advantage of the unique similarity in excitation behavior among the rare earths.

Selection of analysis lines

With the exception of lanthanum, the spectra of the rare earths under present consideration are extremely complex, containing thousands of lines of comparatively uniform intensity and lacking the characteristically intense lines usually found in the spectra of other elements. Thus, to achieve only moderate sensitivity, *i.e.*, quantitative measurement down to 0·1% concentration, it is necessary to select the strongest impurity rare earth line free of interference from lines of the matrix rare earth and from strong lines of other rare earth impurities which may be present. Unless rare earth matrices free of the suspected rare earths are available, it is difficult to establish whether the presence of spectral lines at the characteristic wavelengths of persistent lines of the impurity rare earth are really caused by the impurity rare earth, or by very weak lines of the matrix rare earth, or by both. The term "spectroscopically pure" is often insufficient assurance of purity because these tests may be based on the absence of weaker impurity lines whereas stronger impurity lines may still be detected, but are assumed to be weak lines of the matrix rare earth. The most detailed wavelength tables are of little help as they usually do not include data on the very weak lines in the fully developed spectra. Moreover, because of the great complexity of the spectra and the difficulties involved in obtaining pure samples lines are often attributed to the matrix rare earth when in reality they are persistent lines of another rare earth present in trace amounts. Smith and Wiggins [6] have published a partial tentative listing of such errors. Our observations on similar errors in the spectra of the rare earths under consideration in this paper are summarized in Table 2. The first spectral line listed in Table 2 is correctly assigned in the M.I.T. tables; the assignment by Smith and Wiggins appears to be in error.

Intensity ratio data obtained from synthetic standards prepared from highly purified base material are useful in making these line differentiations. Suppose, for example, in selecting the neodymium line for the determination of neodymium in praseodymium, it is observed that all of the strong neodymium lines appear to be faintly detectable in the purest praseodymium oxide available. The usual residual correction plots [7] are then prepared from selected neodymium/praseodymium line pair intensity ratio measurements made on the series of synthetic standards. A plot for one of these line pairs is shown in Fig. 1(A). The interpretations of the resulting extrapolated residual corrections depends on the agreement shown by the values obtained for the series of neodymium lines. Thus, agreement among all of the line pairs indicates residual neodymium and negligible praseodymium inter-

VOL
5
1952/

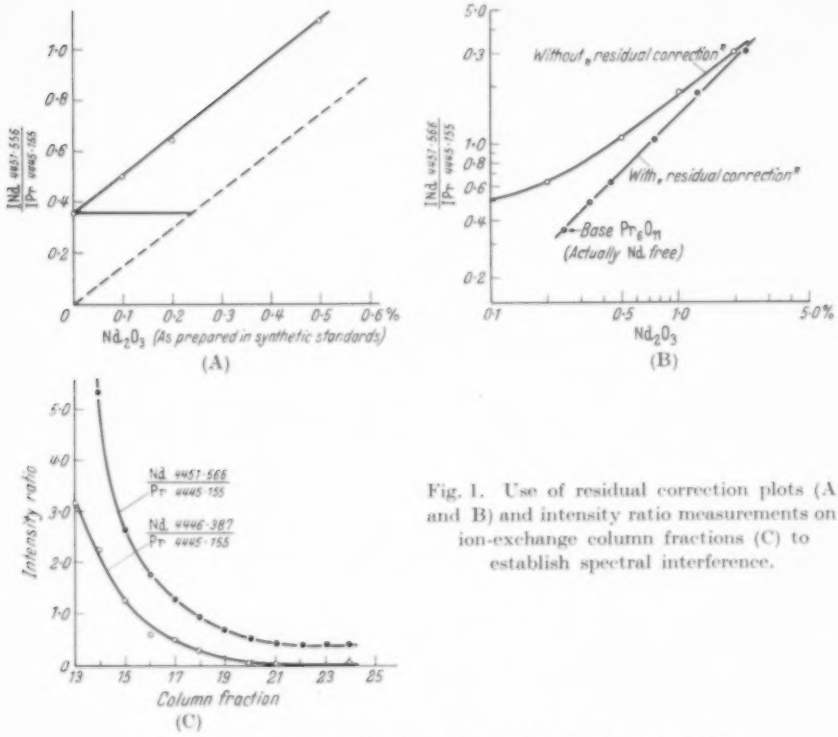


Fig. 1. Use of residual correction plots (A and B) and intensity ratio measurements on ion-exchange column fractions (C) to establish spectral interference.

Table 2. Line misidentifications in M.I.T. wavelength tables

Lines as recorded in M.I.T. tables	*Tentative assignment by* Smith and Wiggins [6]	*Authors assignment*
Ce 3219·948 (2)*	Tb 3219·95 (50)	Ce 3219·948 (2)
Ce 3337·502 (20)	—	La 3337·488 (800)**
Ce 3344·552 (4w)	—	La 3344·560 (300)
Ce 3376·332 (2)	—	La 3376·329 (100)
Ce 3949·116 (6)	—	La 3949·106 (1000)
Ce 3987·990 (5)	Yb 3987·994 (1000 R)	Yb 3987·994 (1000 R)
Ce 3988·518 (8h)	La 3988·518 (1000)	La 3988·518 (1000)
Ce 3995·752 (6)	La 3995·750 (600)	La 3995·750 (600)
Nd 4408·819 (15)	—	Pr 4408·844 (125)†
Nd 4424·343 (50)	Nd 4424·342 (50)	Sm 4424·342 (300)††
Pr 4572·30 (3)	—	Ce 4572·277 (355)
Pr 4574·906 (4)	—	La 4574·875 (300)
Pr 4619·846 (3)	—	La 4619·882 (150)

* Values in parenthesis are relative intensities as recorded in M.I.T. tables.

** A very weak cerium line is detectable in the fully developed spectrum; error in intensity assignment apparently caused by presence of lanthanum impurity.

† A very weak neodymium line is detectable at essentially the same wavelength and another at slightly higher wavelength. See Fig. 2(D). Wavelength recorded in M.I.T. table appears to be blend of these neodymium lines with Pr 4408·844 present as impurity.

†† A very weak neodymium line detectable in fully developed spectrum; error in intensity assignment apparently caused by presence of samarium impurity.

ference with the neodymium lines under investigation, whereas agreement among part of the selected neodymium lines but variable and higher values for the remainder is strong indication of residual neodymium, with the further interpretation that there is negligible praseodymium interference with the lines showing agreement, and interference from praseodymium lines with the neodymium lines showing higher values. Finally, no agreement among the various neodymium lines is indicative of

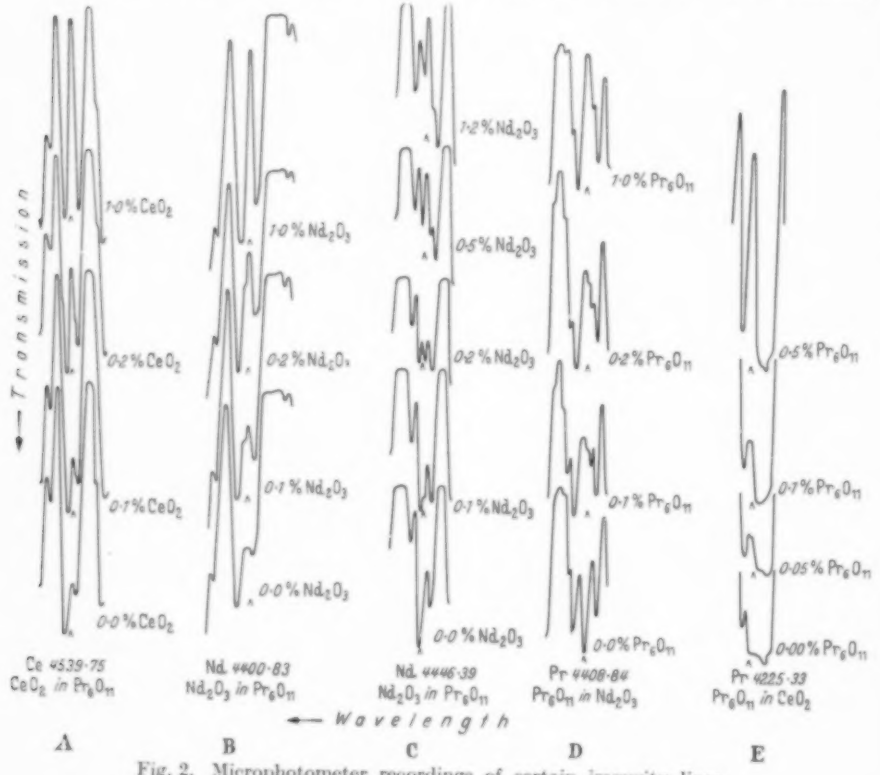


Fig. 2. Microphotometer recordings of certain impurity lines.

variable praseodymium line interference, with the existing possibility that the neodymium line showing the lowest residual value may be free of any line interference. If, in the latter case, the residual correction for the neodymium line showing the lowest residual value is applied to the usual log-log plot as shown in Fig. 1(B), a straight line is produced on which the experimental point for the residual in the base material falls at the concentration determined by the coordinate plot. However, this corrected curve is in error if the residual correction is partially or entirely occasioned by a weak unidentified praseodymium line.

Intensity ratio measurements on successive samples obtained from ion-exchange column fractionation [8] on highly purified rare earths have provided the best means of differentiating weak lines of the matrix rare earth from lines of the impurity rare earth. Obviously, the strongest impurity line whose intensity ratio consistently extrapolated to zero as spectroscopically pure rare earths were eluted was the best

line for analytical purposes, [see $\frac{\text{Nd } 4446{\cdot}387}{\text{Pr } 4445{\cdot}155}$ in Fig. 1 (C)] whereas those impurity lines whose ratios reached a constant, finite value on repeated fractionations were subject to line interference from the matrix rare earth [see $\frac{\text{Nd } 4451{\cdot}566}{\text{Pr } 4445{\cdot}155}$ in Fig. 1 (C)]. Thus, the residual correction determined for the Nd 4451·566 line in Fig. 1 (A) was entirely caused by line interference and the working curve shown in Fig. 1 (B) was in error. Virtually all of our line selection and line misidentification observations were made on spectrograms of successive column fractions.

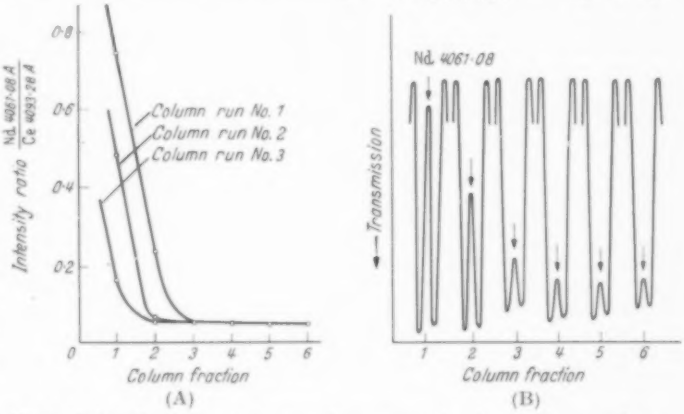


Fig. 3. Intensity ratio measurements on successive ion-exchange column fractions showing cerium interference with Nd 4061·08 Å.

Although the data plotted in Fig. 1 (C) show that Nd 4446·39 was free of spectral line interference, the microphotometer recordings shown in Fig. 2 (B) and (C) indicated that Nd 4400·83 possessed greater detective and determinative sensitivity than Nd 4446·39, even though it was subject to interference from a very weak

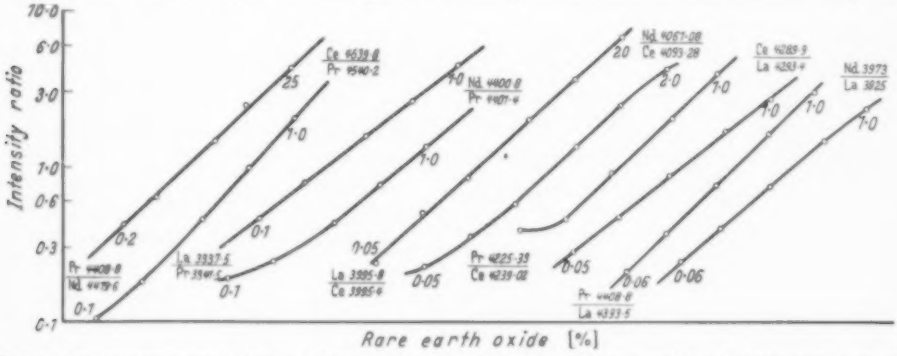


Fig. 4. Calibration curves for the determination of other rare earth impurities in lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium.

praseodymium line. Thus, it was occasionally desirable to use lines subject to weak interference in the interest of obtaining maximum detective sensitivity. The nature and constancy of such interferences were also evaluated by means of intensity ratio measurements and microphotometer recordings on successive column fractions*. For example, Fig. 3 (A) and (B) show that the weak interference with the Nd 4061·08 line used for the determination of neodymium in cerium attained a constant value during

* A SINCLAIR-SMITH recording microphotometer [9] manufactured by the *Fred C. Henson Co.*, Pasadena, California, and modified for photoelectric stripchart recording by Messrs. R. HEIDEL and R. BREHM of this laboratory was employed for obtaining these recordings.

fractionations, indicating the presence of a weak cerium line. Figs 2(A) and (E) show microphotometer recordings for the other selected impurity lines which possessed similar interferences. Rather than applying corrections for these constant interferences, the measured intensity ratios were plotted in the usual manner. This produced a slight flattening of the working curves at the lower concentrations, as shown by line pairs $\frac{\text{Na } 4061\text{-}08}{\text{Ce } 4093\text{-}28}$, $\frac{\text{Ce } 4539\text{-}8}{\text{Pr } 4540\text{-}2}$, $\frac{\text{Pr } 4225\text{-}33}{\text{Ce } 4239\text{-}02}$, $\frac{\text{Nd } 4400\text{-}8}{\text{Nd } 4401\text{-}4}$ in Fig. 4.

Selection of internal standard lines

The great similarity in the physical properties of many of the rare earths offers a unique opportunity of overcoming the uncontrollable excitation variables in a d.c.

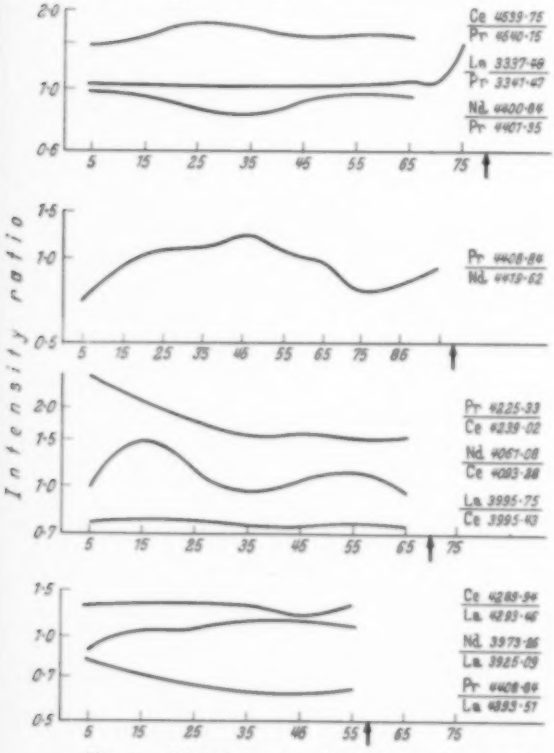


Fig. 5. Variation of analytical intensity ratios during the vaporization period. The arrow denotes complete sample consumption.

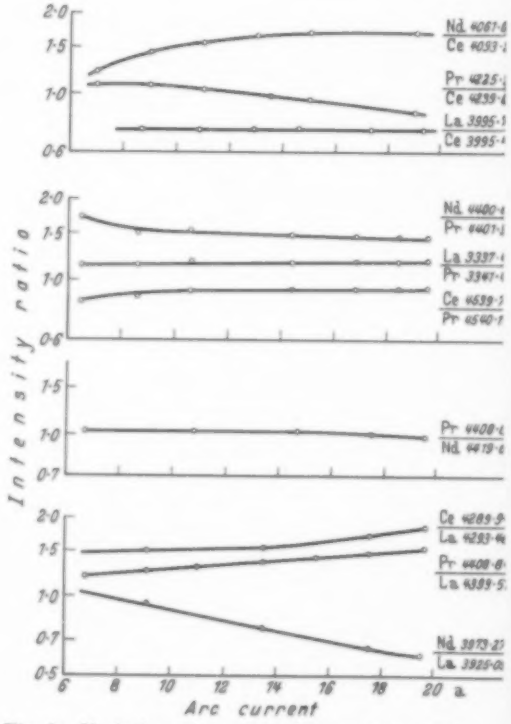


Fig. 6. Variation of analytical intensity ratios with arc current. Figures in parentheses denote excitation potentials of the respective lines.

arc by internal standardization [4], [5]. Fig. 5 shows the intensity ratio variation of the selected line pairs as a function of time during the arcing cycle. Although ideal conditions were not attained, selective volatilization was unusually small. Under these conditions, the selection of line pairs which respond similarly to excitation temperature fluctuations has been shown to lead to a high degree of internal standard compensation for these excitation variables [5]. The practice of matching excitation potentials of the line pair components to provide similarity in excitation

response was usually not possible because of the lack of these data for many members of the rare earth series. In these instances, the line pairs were selected experimentally by observing the effect of the major excitation variable, the arc current, on line pairs chosen on the basis of temperature classification data, intensity, and wavelength proximity. Fig. 6 shows that two to three-fold variations in arc current had little or no influence on the intensity ratios of most of the selected line pairs, except that $\frac{\text{Nd } 3973.27}{\text{La } 3925.09}$ steadily decreased as current increased. Since the excitation potentials of this line pair fell within the usually satisfactory limits, the variation did not appear to be the direct result of the slight difference in energy requirements. Hence, the matching of excitation potentials alone did not assure ideal internal standard action for this line pair.

Calibration experiments

The synthetic standards were prepared by the chemical procedures detailed in previous communications [4], [5]. Pertinent experimental details used in obtaining the calibration data are tabulated in Table 1. Photometric evaluations were made in the usual manner [7], [9].

Table 3 summarizes the wavelengths of the selected line pairs for the various determinations, their excitation potentials, concentration ranges covered, background

Table 3

Rare earth matrix	*Impurity*	*Line pair*	*Excitation potentials*	*Background corrections*	*Conc. range covered (%)*	*Estimated limit of dectection*	*Average deviation from mean (%)*
La	Ce	Ce 4298·94	10·11	no	0·05–1·0	0·03 % CeO_2	3·9
		La 4293·46*					
	Pr	Pr 4408·84	8·6	yes	0·05–1·0	0·03 % Pr_6O_{11}	3·6
		La 4393·51					
	Nd	Nd 3973·27	10·04	yes	0·05–1·0	0·02 % Nd_2O_3	4·1
		La 3925·09	12·13				
Ce	La	La 3995·75	8·88	yes	0·05–2·0	0·005 % La_2O_3	2·1
		Ce 3995·43	10·47				
	Pr	Pr 4225·33	8·7	yes	0·05–2·0	0·02 % Pr_6O_{11}	4·1
		Ce 4239·02	—				
	Nd	Nd 4061·08	—	yes	0·02–2·0	0·02 % Nd_2O_3	6·0
		Ce 4093·28	—				
Pr	La	La 3337·49	9·67	no	0·1 –2·0	0·005 % La_2O_3	2·1
		Pr 3341·47	—				
	Ce	Ce 4539·75	9·95	no	0·1 –2·0	0·08 % CeO_2	5·9
		Pr 4540·15	9·6				
	Nd	Nd 4400·84	—	yes	0·1 –2·0	0·05 % Nd_2O_3	2·5
		Pr 4401·35*	—				
Nd	Pr	Pr 4408·84	8·6	yes	0·2 –4·0	0·1 % Pr_6O_{11}	3·5
		Nd 4419·62	—				

* Wavelength measured by the authors.

correction requirements, estimated limits of detection, and precision values. For each impurity, the analysis line selected represents our choice of the most sensitive line for the detection and quantitative determination of the impurity rare earth in the respective matrix. The precision measurements express the average percent deviation of quadruplicate exposures of the standards on individual plates. The working curves obtained are shown in Fig. 4 as composite log-log plots. The curvature at the lower concentration for several of the line pairs is attributed to the weak line interference previously considered. In view of the general stability of the intensity ratios under changing excitation conditions, these curves should be useful for semiquantitative purity determination in other laboratories if samples are excited under similar conditions.

Accuracy

Because of the general lack of chemical and other procedures for performing rare earth mixture analyses, it was not possible to verify the accuracy of all the spectrographic determinations by comparison of results obtained by other analytical

Table 4. Comparison of results obtained by emissimetric and other analytical methods

Pr_6O_{11} in Nd_2O_3 (%)			CeO_2 in La_2O_3 (%)			CeO_2 in Pr_6O_{11} (%)			
Sample	*Emissimetric*	*Fluorescimetric*	*Sample*	*Emissimetric*	*Fluorescimetric*	*Sample*	*Emissimetric*	*Fluorescimetric*	*Volumetric*
1	0·40	0·42	1	0·30	0·32	1	1·27	—	1·26
2	0·97	0·92				2	0·49	0·52	—
3	0·76	0·70				3	0·85	0·80	—
4	1·62	1·52							

methods. Recently, fluorescimetric methods for the determination of cerium and praseodymium were developed in our laboratories [11]. The comparison of results shown in Table 4 obtained by emissimetric, fluorescimetric, and volumetric procedures verify the accuracy of the emissimetric determinations*.

Acknowledgements—The authors wish to thank Clyde E. Reed, George C. Ketchum, Beverly B. Quinney, and Mary K. Fassel for their experimental assistance. Thanks are also due to Robert H. Heidel for performing the fluorescimetric determinations and to Richard Edwards for performing the volumetric cerium determination.

Contribution No. 192 from the Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa. Work was performed in the Ames Laboratory of the Atomic Energy Commission.

Summary

The great similarity in the chemical properties of the rare earths precludes the use of chemical methods for the analysis of mixtures of these elements except in a few cases where changes in oxidation state may be effected. Although many of the rare earths can be determined spectrophotometrically, the absorbancy of the bands is not sufficient for measuring concentrations

* The names of the analytical methods follow the recommendations of Patterson and Mellon; J. Chem. Education 1949 **26** 468.

below several per cent. In this paper, emission spectrographic methods are described for the quantitative determination of those rare earths usually associated with purified lanthanum, cerium, praseodymium, and neodymium. The procedures are based on d.c. carbon arc excitation of rare earth oxide-graphite mixtures. The unique similarity in the vaporization rate among the rare earths discussed in this paper, and the use of internal standard line pair components possessing similar excitation characteristis provide a high degree of internal standard compensation for the excitation variables inherent in d.c. arc sources.

References

[1] Prandtl, W. and Scheiner, K.; Z. Anorg. Chem. 1934 **220** 107–112. [2] Rodden, C. J.; J. Res. Nat. Bur. Stand. 1941 **26** 557–570; 1943 **28** 265–277. [3] Moeller, T. and Brantley, J. C.; Anal. Chem. 1950 **22** 433–441. [4] Fassel, V. A. and Wilhelm, H. A.; J. Opt. Soc. Amer. 1948 **30** 518–526. [5] Fassel, V. A.; J. Opt. Soc. Amer. 1949 **39** 187–193. [6] Smith, D. M. and Wiggins, G. M.; Analyst 1949 **74** 95–104. [7] Nachtrieb, N. H.; Principles and Practice of Spectrochemical Analysis, Chapter 6, McGraw Hill Book Co., New York 1950. [8] Spedding, F. H. *et al.*; J. Amer. Chem. Soc. 1947 **69** 2786–2792, 2812–2828; 1950 **72** 2349–2354, 2354–2361; 1951 **73** 4840–4847. [9] Leighton, P. A.; Smith, S. and Henson, F. C.; Rev. Sci. Instr. 1934 **5** 431–434. [10] Churchill, J. R.; Ind. Eng. Chem., (Anal. Ed.) 1949 **16** 653–670. [11] Fassel, V. A., Heidel, R. H. and Huke, F.; Unpublished data.

OL.
5
2/53

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 210 to 217. Pergamon Press Ltd., London

Spectrochemical analysis of high purity lead

RAY C. HUGHES

Philips Laboratories Inc., Irvington-on-Hudson, New York

(Received 5 March 1952)

Introduction

Lead is commercially produced in rather high purity, an assay of 99·99% being not uncommon, and 99·999% being occassionally approached [1]. Even so, the properties of "pure" lead are not realized; the residual impurities in the best commercial grade of lead exert a marked effect on such properties as hardness, grain size and tendency to recrystallize, and rate of oxidation and tarnishing [1], [2], [3]. As an extreme example, RUSSELL has shown that one part per million of silver will modify the grain size and tendency to recrystallize of lead [3]. GREEN [4] has shown that the rate of oxidation of lead rises sharply as the antimony content increases from 10 to 100 p.p.m. Extrapolation of GREEN's curve toward zero antimony content indicates that the rate of oxidation should become negligible if antimony could be eliminated. Evidence presented by HABER and JAENICKE [5] as reported by SCHOPPER [1], indicates that this is indeed the case, since a very pure sample of lead, when held molten, was found to remain bright and untarnished, having nearly the appearance of mercury. Other examples of the influence of a few parts per million of impurities on the properties of lead are cited by SCHOPPER. SCHUMACHER [6] gives a detailed discussion of extensive experience with the effect of impurities on the properties of lead. Thus, in lead of the highest available purity it is important that the residual contaminants be identified and determined since they play so important a role in determining the properties of the sample.

The chemical analysis of high grade pig lead (up to 99·99%) is exceptionally tedious. Large samples (as much as 50 g for a single determination) are required. The volumes of reagents required and sample solutions handled are large. Blank corrections for impurities introduced from water, reagents, and glassware are large and subject to uncertainties. In special research samples of high purity lead (99·999% or better) the uncertainties of chemical analysis become still greater; for example, analysis of a 99·9992% sample quoted by GREEN [4] is stated [7] to have required samples of several kilograms for the determination of a single element. In summary, it may be said that the chemical analysis of high purity lead is extravagant of sample, facilities and time, and uncertain in results.

Spectrochemical methods have been employed with excellent results for the analysis of commercial grades of lead. However, there are no published descriptions of the successful spectrographic analysis of high purity lead. Indeed, one description of experience with the spectrographic method indicates that the method is of insufficient sensitivity for the analysis of electrolytic lead. It is of some interest to examine the sensitivity attained and reported in previous work [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15] on the spectrochemical analysis of lead. A summary of sensitivity limits obtained is presented in Table 1.

VOL
5
1952/

Table 1. Reported sensitivities of detection of impurities in lead
(Sensitivity limit, parts per million by weight)

Element	A.S.T.M. [8] *and* Owens [15]	*Mellowes & Co.* [9]	Smith [10]	Brownsdon *and* van Someren [11]	Jaycox *and* Ruehle [12]	Pierce, Torres *and* Marshall [13]	Russell [14]
Cu	1	2	1	2	10	<1	<1
Ag	1	8	1	6	10	1	1
Bi	10	50	2	3	10	3	2
Fe					10	10	<2
Cd	10	80	<1	3		30	<1
Zn			10	10	10	10	10
Sn	100	10	30	20	10	5	5
Sb	10	100	50	300	10	10	
As			100	300		100	
Te			50			100	
Ni	10					>5	
Mg						0·05	
In						50	
Hg						50	
Pt						>5	
Tl						>5	
Pd						10	
Excidation	DC Arc	?	Spark	Spark DC Arc	DC Arc AC Arc	DC Arc	?

In the present work it was attempted to extend the range of spectrographic analysis of lead downward from the previously reported lower limits as much as possible. The range from 10 p.p.m. down to the extreme limit beyond which no impurities could be detected spectrographically was therefore investigated. Beyond the lower limits for direct spectrography the application of concentration procedures followed by spectrography of concentrates was investigated as a means of increasing the sensitivity of qualitative detection of impurities. The elements Cu, Ag, Fe, Sn, Bi, Cd and Zn were included in the study. Determinations of antimony, though attempted, could not be made below about 3 p.p.m.; results for this element will not be considered here. As, Se, Te and S, though common contaminants of lead, were not investigated due to the known lack of sensitivity of ordinary spectrographic methods for these elements.

Experimental techniques

The general experimental approach involved the preparation of high purity lead containing no spectrographically detectable impurities, the preparation of standards by addition of known quantities of the various impurity elements, and by use of these standards, search for conditions which would give maximum sensitivity.

The best available samples of high purity lead were examined spectrographically to determine whether they were of adequate purity for the preparation of standards. All were found to contain significant proportions of impurities, especially Cu, Bi and Fe. One sample, described by Wright [16], and stated to be of 99·9998% purity, presumably might have been suitable but is no longer available [17]. It was therefore necessary to prepare a sample of lead of the required purity. The means

by which this was accomplished are described in detail elsewhere [18], and outlined briefly in Table 2.

Table 2. Preparation of high purity lead

Process	*Elements removed*
Digestion of lead acetate with excess lead (residual lead discarded)	Bi, Cu, Ag
Treatment of lead acetate solution with thiourea (sulfide precipitate discarded)	Fe, Ag, Cu
Conversion of lead acetate to metal by ignition (oxide fraction discarded)	Fe, Sb
Vacuum distillation (head and end fractions discarded)	Cd, Zn in head fraction Remaining elements (other than Bi and Sb) in residue

Lead prepared in the indicated manner was found to consistently give spectra free of lines of all elements for which analyses were made, with the exception of Cu and Fe. Occasional appearance of lines of these elements is believed to be due to electrode impurities. By analysis of the main fraction, and of concentrates, it was in fact assured that all elements of interest were reduced well below the minimum level detectable by direct spectrography of the main sample.

A master standard was prepared from the high purity lead by solution in nitric acid, addition of proper proportions of standardized nitrate solutions of the impurity elements, and dilution to volume. Standards of diminishing impurity content were prepared by addition of proper proportions of the master standard to pure lead nitrate solution. In this manner standards ranging from 10 p.p.m. down to 0·01 p.p.m. of each impurity were prepared, each decade being divided in the steps 1, 0·7, and 0·3. The technique for solution of the lead is similar to that described in connection with sample preparation. Precautions observed to avoid contamination are discussed subsequently.

The spectrographic investigation was directed first toward establishing the conditions of excitation, photography, etc., which gave the highest sensitivity. This consisted of the simple procedure of subjecting the entire series of standards to various spectrographic procedures, and examining plates visually to determine the lowest concentration level to which the strongest line of each element persisted. By the same technique, the lines giving maximum sensitivity were determined.

Subsequently, sample spectra were obtained through an 8 step, 1:1·5 ratio rotating step sector, and quantitative calibrations obtained by the method of Strock [19].

It was necessary to develop methods for the preparation of high purity lead and methods for its analysis simultaneously, successful conclusion of each phase of the investigation depending on the other. Consequently much preliminary work of an unsuccessful nature was done. No attempt will be made to describe all methods tried, and results obtained; only the more successful final results are presented. The spectrographic procedure found to give best sensitivity is described in the following sections.

VOL 5 1952/

Sample Preparation

Sample reduced to fine shavings or chips by means of a sharp chisel or shears, then 2·00 g weighed into a platinum dish and etched briefly in dilute nitric acid, rinsed with water. The sample is dissolved (on hot plate) in minimum quantity of 1–5 nitric acid, to which additional concentrated nitric acid is added as required to maintain rapid reaction and afterwards made up to 10·00 ml in Pyrex flask by addition of water.

One drop (0·03 ml) of the sample solution applied to a prepared electrode and dried at 70°–90° C.

Electrode system

The electrodes are National Carbon Co. Special Spectroscopic, ¼ in. diameter by ½ in. long; preburned 2 min at 5 amperes to reduce surface impurities, treated with 1 drop of 5% "Halowax" in CCl_4, air dried. Sample applied to lower electrode. Electrodes held in watercooled clamps, and spaced to 0·5 mm gap.

Apparatus

Spectrograph: Grating, 2-meter, 15,000 line in, 8·34 Å/mm, stigmatic mounting.

Excitation source: A.C. arc, 4400 v, 5 amperes.

Excitation

Sample arced 2 min at 5 amperes.

Exposure conditions

Spectral region, Å	2000–4000
Slit width, mm	0·025–0·030
Preburn	None
Exposure period, minutes	2

Spectrum recording: Plates, *Eastman* Spectrum Analysis No. 1. *Eastman* Ultra-violet sensitized plates used for recording Zn 2138 and Cd 2288.

Densitometer: *Hilger* Non-Recording.

Photography

Spectra recorded through an 8-step (1·5:1) sector for photometric evaluation. For visual grading, sample spectra are interspersed with spectra of appropriate standards.

Photographic processing

Development: *Eastman* D-19, open tray, 5 min, 20 ± 1° C.

Stop Bath: Flowing water, 15 sec.

Fixing: *Eastman* F-5, 5 min.

Washing: Flowing water, 10 min.

Drying: Air dried at room temperature.

Plate evaluation

Visual—Sample spectra are compared visually under 10× magnification with spectra of standards. By interpolation, compositions are evaluated to the nearest hundredth, tenth, or whole part per million.

Photometric—Densities of the analytical line and of the lead comparison line are measured in several (preferably 3 or more) steps of suitable density. A characteristic curve is plotted for each line. The separation along the log intensity axis between the two curves is then taken as the log intensity ratio of the two lines. The composition of the sample is then obtained by reference to a working curve relating log intensity ratio to log concentration of the impurity element.

Results

The wavelengths of lines (within the range of 2000–4000 Å) found to give maximum sensitivity and the sensitivity limits established are listed in Table 3.

The lines listed above, with the exception of Fe 3020, are those commonly accepted as the most persistent arc lines.

The sensitivity limits recorded in Table 2 are the minimum proportions found to consistently produce spectra containing the indicated lines, or in the case of

iron and copper, to give a visible increase in line intensity compared with the spectrum obtained with pure lead.

As compared with previously reported work an increase in sensitivity of at least one order of magnitude has been obtained. This improvement is believed to be due, except in the cases of zinc and cadmium, to the selection of conditions which give maximum line intensity and minimum background, and the use of heavy exposures which produce some background over the entire length of the spectrum, thus overcoming plate inertia. In the cases of zinc and cadmium there is added improvement due to the use of *raies ultime*. Ultra violet sensitization of plates is necessary in making analyses for zinc and cadmium; otherwise the of the plate becomes contrast too low at the wavelengths employed.

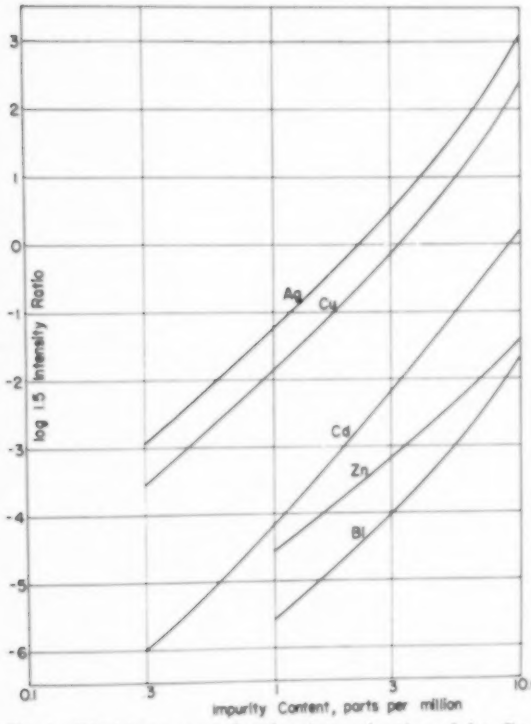


Fig. 1. Working curves for the determination of Ag, Cu, Cd, Zn and Bi in lead.

Table 3

Element	*Wavelength*	*Sensitivity limit, parts per million by weight*
Ag	3280·7	0·01
Cu	3274·0	0·03*
Bi	3067·7	0·3
Fe	3020·6	0·1*
Cd	2288·0	0·03
Sn	2840·0	0·3
Zn	2138·6	0·05

* Could be reduced further if electrodes free of these elements could be obtained.

Working curves for the determination of Ag, Cu, Cd, Zn and Bi are shown in Fig. 1. These curves extend from 10 p.p.m. downward to a level approximately ten times the minimum detectable proportions. The accuracy of the determination within the range shown is such that the probable error for a single determination should not exceed $\pm 30\%$. Reasons for this rather poor accuracy will be discussed separately. Due to the apparent erratic occurrence of iron in the electrodes results for this element are still less precise. Iron is therefore determined entirely by visual comparison and results can be relied upon only within a factor of two. Photometric results for tin are also not given. The strong background from Pb 2833 makes measurement of the Sn 2839 line unsatisfactory.

Concentration procedures very similar to the methods employed in the preparation of pure lead may be used for increasing the sensitivity of detection of impurities in lead by at least an order of magnitude. Suitable procedures are described in the following:

VOL 5 1952/

Concentration method for increasing sensitivity of detection of impurities in lead

Elements concentrated	*Procedure*
Bi, Cu, Ag	Dissolve 10·0 g of lead in the minimum quantity of hot, dilute (1–5) nitric acid, under conditions which will completely exhaust the acid. Add 0·2 g of previously purified and tested lead. Digest on the steam bath for 8–14 hours (exact time unimportant). Pour away the solution. Elements below lead in the electromotive series are retained on the lead, though not quantitatively. Dissolve the residual lead in dilute (1–5) nitric acid, adjust to a volume of 1·0 ml, and analyze spectrographically. This method is especially useful for bismuth since no other methods studied were effective. Considerable care is required to avoid introduction of copper from containing vessels, water, and acid employed. Recovery of impurities by a single treatment is not quantitative. Several successive treatments of the solution with fresh portions of lead result in the extraction of strongly diminishing proportions of impurities at each repetition of the treatment. Failure of copper to diminish in this manner is evidence of the introduction of copper from the water or containing vessel.
Zn, Cd	Put 10·0 g of lead in a fused quartz tube closed at one end and having a diameter of 10–15 mm. Fuse the lead and heat to 500° C in an atmosphere of hydrogen to reduce gross proportions of oxide. Add 10 mg of powdered Zr metal to react with residual oxides. Attach the open end via a graded seal to a high vacuum system capable of attaining a pressure of not greater than 10^{-6} mm of Hg. The tube should be positioned vertically. Apply vacuum, heat slowly until a vacuum between 10^{-5} and 10^{-6} mm can be obtained. Finally, heat the lead to 700–800° C and hold until an estimated 2% fraction has been distilled away. Remove the quartz tube, cut between the distillate and residue, and dissolve the distillate in 1–5 nitric acid. Make up to a volume of 1 ml and analyze spectrographically. This method may be made quantitative if the weight of distillate is determined by weighing the quartz tube before and after solution of the lead, and the final analytical result multiplied by a factor $\frac{\text{weight of residue}}{\text{weight of lead taken}}$. This method is especially effective for zinc and cadmium, which are not readily separated at trace levels by other means. Although it has not been investigated for other elements, it should be highly effective for the separation of sulfur, thalium, selenium, tellurium and arsenic.
Fe, Bi, Cu, Ag	Dissolve 10 g of lead in nitric acid. Evaporate to dryness and convert to oxide by ignition in fused silica at the lowest possible temperature. Dissolve the oxide in acetic acid, adjust volume to no more than 25 ml, add dilute ammonium hydroxide until the odor of ammonia is barely perceptible, add 0·1 g of thiourea (dissolved in alcohol) and digest for approximately 12 hours on a hot plate, adding more water only if required to prevent solidification. Filter the hot solution (with suction) through a *Pyrex* fritted filter. Wash once with hot water. Dissolve the sulfide precipitate in the minimum quantity of hot dilute nitric acid, evaporate to dryness, burn off any sulfur present by gentle ignition, take up the lead nitrate in slightly acidified water, make up to 1·0 ml and analyze spectrographically. A single treatment does not quantitatively remove all impurities; this method must therefore be considered as qualitative. The method is of special value for iron.

VOL. 5 52/53

Discussion

Contamination

Here, as in the analysis of all high purity materials, rigorous precautions are required to avoid serious errors due to accidental contamination. Water and acids employed in the analysis were distilled from quartz. All glassware, quartz ware and platinum were cleaned by boiling in dilute (1-5) nitric acid; and rinsed in water distilled from quartz. Storage of standard and sample solutions for more than 24 hours in glass *(Pyrex)* was generally avoided since it was noted that copper contamination could be derived from the glass. Graphite electrodes are a serious source of contamination by copper and iron (also for silica, calcium, magnesium, boron, and other elements for which analyses were not ordinarily made). The practice of preburning electrodes prior to loading with the sample was effective in reducing the level of contamination but did not altogether eliminate this source. Contamination from dust was held to a minimum by use of *Pyrex* crystallizing dishes as dust covers, or by storing supplies in clean desiccator jars. Even with these precautions it is not assured that contamination from dust can be held at an insignificant level.

Precision and accuracy

Relatively poor precision and accuracy are obtained by the methods described here. Throughout the lowest decade, where estimates are made by visual comparison, the results may be occasionally in error by a factor of two; that is, the determined content may be as little as one half or as much as twice the true value. Throughout the remainder of the analytical range, the probable error of a single determination does not exceed $\pm 30\%$ of the amount present. There is progressive improvement in accuracy and precision from the lower limit up to the maximum content for which analysis is made.

Numerous reasons contribute to the rather poor precision and accuracy. First of all, the *raie ultime* must be employed; there is no opportunity to choose homologous line pairs. Likewise, the choice of lead lines of suitable relative intensity is rather limited. Plates must be heavily exposed and some continuous background recorded to overcome effects of plate inertia. The necessity of working on the lower, non-linear portion of the plate characteristic curve contributes largely to poor accuracy. Finally, even with the most rigid precautions, errors due to accidental contamination can not be completely eliminated.

Comparison of results of chemical and spectrographic analysis

In Table 4 following are shown the results of chemical and spectrographic analysis of a sample of high purity lead.

Table 4. Comparison of results of chemical and spectrographic analysis of a sample high-purity lead

Element	Results of analysis		Element	Results of analysis	
	Chemical *	Spectrographic **		Chemical *	Spectrographic **
Cu	3 p.p.m.	2 p.p.m.	Fe	1 p.p.m.	2 p.p.m.
Sb	<1 p.p.m.	not determined	Zn	1 p.p.m.	0·5 p.p.m.
Sn	nil	not detected (<0·3)	Bi	<1 p.p.m.	1 p.p.m.
As	nil	not determined	Ag	0·8 p.p.m	1 p.p.m.
Cd	nil	0·1 p.p.m.			

* Results and sample supplied by the *Broken Hill Associated Smelters Proprietary, Ltd.*, Port Pirie, South Australia. ** With visual evaluation of plates.

VOL 5 1952/

Acknowledgment—The author is pleased to acknowledge the technical assistance of JOSEPHINE SCHULZ in all phases of the experimental work.

Approval for publication of this material by O. S. DUFFENDACK, President and Director of Research, *Philips Laboratories, Inc.*, is acknowledged with thanks.

This work was supported in part by Contract W33-038 ac-15141 with the Air Materiel Command.

Based on a paper presented at the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Pittsburgh, Pa., March 1951.

Summary

Application of the spectrographic method to the detection and estimation of common impurities, Cu, Ag, Bi, Fe, Cd, Sn and Zn, in high purity lead has been investigated. The method employed requires conversion of the sample to lead nitrate, which is applied as a solution to wactreated graphite electrodes and dried. Spectra of samples are excited by a 4400 v alternating current arc of 5 amp, and photographed on *Eastman* Spectrum Analysis No. 1 Plates (ultra violet sensitized for Cd and Zinc) by use of a stigmatic grating spectrograph of 8·34 Å/mm reciprocal dispersion. Provision is made for quantitative measurements by photometric comparison of line intensities with the lead lines 3118·92 and 2218·08 employed as internal standard, and for semiquantitative determinations by visual comparison of sample spectra with spectra of suitable standards. The minimum detectable proportions of impurities, in parts per million by weight, are as follows: 0·01 Ag; 0·03 of Cu and Cd; 0·05 Zn; 0·3 of Bi and Fe, 0·1 Sn.

Concentration procedures which provide at least ten-fold increase in sensitivity are described.

The method, though not of high precision, represents an improvement in sensitivity and in accuracy, within the range covered, over other known methods for the analysis of high purity lead.

References

[1] SCHOPPER, W.; Reine Metalle, pp. 501–515 (A. E. VAN ARKEL, Editor) Julius Springer, Berlin 1939. [2] RUSSELL, R. S.; Proc. Australasian Inst. Mining Met. 1932 **87** 135–166. [3] RUSSELL, R. S.; Proc. Australasian Inst. Mining Met. 1934 **95** 125–157. [4] GREEN, F. A.; The Refining of Non-Ferrous Metals, pp. 281–325, The Institute of Mining and Metallurgy, London 1950. [5] HABER, F. and JAENICKE, J.; Z. anorg. allg. Chem. 1925 **147** 156–170. [6] SCHUMACHER, E. E.; J. Metals 1950 **188** Trans., pp. 1097–1110. [7] GREEN, F. A.; Private communications. [8] A.S.T.M.; Methods of Chemical Analysis of Metals, pp. 356–363, American Society for Testing Materials, Philadelphia 1946. [9] TWYMAN, F.; The Spectrochemical Analysis of Metals and Alloys, pp. 278–286, Chemical Publishing Company, Inc., Brooklyn 1941. [10] SMITH, D. M.; Metallurgical Analysis by the Spectrograph. The British Non-Ferrous Metals Research Association, London 1933. [10a] SMITH, D. M.; The Refining of Non-Ferrous Metals, pp. 35–50, The Institute of Mining and Metallurgy, London 1950. [11] BROWNSDON, H. W. and VAN SOMEREN, E. H. S.; J. Inst. Metals 1931 **46** 97–113. [12] JAYCOX, E. K. and RUEHLE, E. A.; Ind. Eng. Chem., (Anal. Ed.) 1940 **12** 195–196. [13] PLERCE, W. C., RAMIREZ TORRES, O. and MARSHALL, W. W.; Ind. Eng. Chem., (Anal. Ed.) 1940 **12** 41–45. [14] RUSSELL, R. S.; Proc. Australasian Inst. Mining Met. 1932 **87** 167–174. [15] OWENS, J. S.; Ind. Eng. Chem., (Anal. Ed.) 1939 **11** 59–63. [16] WRIGHT, T. A.; Proc. Fifth Summer Conference (at M.I.T.) on Spectroscopy and Its Applications, pp. 47–50. John Wiley & Sons Inc., New York 1938. [17] MCLELLAN, R. D.; Private communication. [18] HUGHES, R. C.; In press. [19] STROCK, L. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1942 **32** 103–111.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 218 to 237. Pergamon Press Ltd., London

Recherches sur l'analyse des mélanges liquides par spectrographie Raman

GILBERT MICHEL

Université de Liège — Belgique

(Laboratoires de Chimie analytique)

(Received 12 March 1952)

1. Introduction

La spectrographie RAMAN a rendu jusqu'à présent de grands services en chimie analytique, tant sur le plan qualitatif que quantitatif.

L'analyse qualitative, utilisée depuis 20 ans, a fait ses preuves, alors qu'une revue critique des travaux quantitatifs ne nous laisse pas une impression de parfaite mise au point.

Les résultats quantitatifs obtenus sur des mélanges binaires ou ternaires sont satisfaisants: les travaux de GOUBEAU et THALER [1], ROSENBAUM et ses coll. [2], R. STAMM [3], VAN DER VET [4], DEBEFVE [5], RANK et ses coll. [6] l'attestent. La plupart de ces travaux ont été effectués par enregistrements photographiques [1], [2], [3], [4], [5]. RANK et ses coll. [6] sont les premiers à utiliser l'enregistrement photoélectrique.

Malgré tous ces résultats encourageants, on se rend compte que quelque soit le type d'enregistrement utilisé, on se heurte rapidement à des difficultés provenant des superpositions de raies lorsque le nombre de constituants du mélange augmente. Cette lacune est d'autant plus étonnante que RANK avait, en adoptant le coefficient de diffusion comme mesure de l'intensité de l'effet RAMAN, proposé l'outil de travail nécessaire à la mise au point d'une telle méthode.

Pour mettre à profit les coefficients de diffusion en analyse quantitative, on peut s'inspirer de l'utilisation des coefficients d'extinction en spectrophotométrie d'absorption.

D'après la théorie de PLACZECK, l'intensité d'une raie RAMAN caractérisant le passage de la molécule d'un état u à un état v peut s'écrire sous la forme suivante:

$$I_{uv} = K \cdot [M] \cdot (\nu_0 - \nu_{uv})^4 \cdot [P]^2_{uv} \tag{1}$$

où M est la concentration molaire de la substance, $(\nu_0 - \nu_{uv})$ est la fréquence RAMAN et $[P]^u_v$ est le facteur de probabilité de transition.

Pour une proportion molaire n_i donnée de la substance «*i*», tout le terme $(\nu_0 - \nu_{uv})^4 \cdot [P]^2_{uv}$ représente l'intensité de diffusion $I^{\nu_i}_i$ à une constante près; nous pouvons écrire ainsi plus simplement:

$$I^{\nu_i}_i = k_{\nu_i} \cdot d^{\nu_i}_i \cdot n_i \tag{2}$$

où $d^{\nu_i}_i$ est le coefficient de diffusion de la substance «*i*» à la fréquence ν_i; k_{ν_i} dépend des instruments utilisés.

Pour un mélange de p constituants dont les coefficients de diffusion sont $d^{\nu_1}_1$, $d^{\nu_1}_2, \ldots, d^{\nu_1}_r, \ldots, d^{\nu_1}_p$ pour les fréquences $\nu_1, \nu_2, \ldots$, nous pouvons dire que

VOL 5 1952/

l'intensité totale d'une raie RAMAN à la fréquence ν_i est égale à la somme des intensités dues à chaque composant du mélange:

$$\left.\begin{aligned} I^{\nu_i} = \sum_{r=1}^{r=p} I_r^{\nu_i} &= I_1^{\nu_i} + I_2^{\nu_i} + \cdots + I_r^{\nu_i} + \cdots + I_p^{\nu_i} \\ &= k_{\nu_i}\ (d_1^{\nu_i} \cdot n_1 + d_2^{\nu_i} \cdot n_2 + \cdots + d_p^{\nu_i} \cdot n_p). \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

En appliquant la même éq. (2) à p fréquences $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_p$, on obtient un système de p équations linéaires du premier degré à p inconnues.

Afin de rendre les mesures indépendantes de la durée d'exposition, des variations de la source, etc., nous allons comparer ces intensités à celle d'une raie étalon interne, la 459 cm^{-1} du CCl_4:

$$\frac{I_1^{\nu_i}}{I_{CCl_4}^{459}} = \frac{k_{\nu_i} \cdot d_1^{\nu_i} \cdot n_1}{k_{459} \cdot d_{CCl_4}^{459} \cdot (1 - n_1)} \qquad \text{où nous prenons} \qquad k_{459} \cdot d_{CCl_4}^{459} = 1. \qquad (4)$$

Nous obtenons ainsi des coefficients de diffusion relatifs dans un système d'unité où le coefficient de diffusion du CCl_4 à la fréquence 459 cm^{-1} est égal à l'unité*.

Cette méthode doit permettre la résolution de cas d'analyses complexes; cependant avant de pouvoir l'utiliser expérimentalement, il est important de vérifier l'hypothèse fondamentale sur laquelle elle repose, à savoir que *l'intensité diffusée est proportionnelle au nombre de molécules diffusantes.*

La méthode la plus immédiate pour vérifier cette hypothèse consiste à préparer une série de mélanges binaires et de vérifier la validité de la relation:

$$\frac{I_1}{I_2} = k \cdot \frac{n_1}{n_2} \qquad (5)$$

pour une paire de raies ne présentant pas de superposition.

Les travaux publiés sur cette question ne permettent pas de trancher la question; en effet, les résultats de R. STAMM [3], VAN DER VET [4] et de D. H. RANK [6] vérifient la relation [5], alors que d'autres chercheurs la mettent en doute; ainsi HANLE et HEIDENREICH [7] concluent de l'étude de mélanges benzène-dioxane que la loi de proportionnalité est en défaut pour les faibles concentrations en dioxane.

Notons qu'en contradiction avec ces résultats, C. M. RICHARDS et J. RUD NIELSEN [8] ont prouvé qu'en tenant compte des superpositions, la loi se vérifie pour toutes les concentrations en dioxane.

Reprenant les travaux de HANLE et HEIDENREICH, GOUBEAU et THALER [1] concluent que pour certains mélanges, la valeur de k est constante, sauf pour les zones extrêmes de faibles concentrations d'un des constituants et que pour d'autres, tels que benzène-cyclohexane, benzène-toluène, les écarts trouvés pour tout le domaine de concentration sont tels que la relation [5] n'a plus aucune valeur pour un travail analytique.

A. DEBEFVE [5] semble confirmer ces résultats et attribue les écarts à ce qu'il appelle un «effet HANLE-HEIDENREICH».

* En réalité $\frac{I_i^{\nu_i}}{I_{CCl_4}^{459}} \cdot \frac{(1-n_1)}{n_1} = \frac{k_{\nu_i}}{k_{459}} \cdot \frac{d_1^{\nu_i}}{d_{CCl_4}^{459}}$, où $\frac{k\,\nu_i}{k_{459}} \approx 1$, dépend de la courbe de sensibilité chromatique du récepteur utilisé (plaque photographique ou phototube).

Devant l'incohérence des résultats, nous avons décidé de reprendre l'étude systématique de ce problème en envisageant les cas de mélanges de substances non associées et de celui de substances associées.

2. Appareillage et technique

(a) *Analyse qualitative*

L'analyse qualitative présente un intérêt certain, surtout pour les mélanges de substances donnant lieu à des associations.

Tous les spectres utilisés pour l'analyse qualitative ont été pris au grand spectrographe *Huet* B_3 équipé de trois prismes en verre lourd (7 Å/mm vers 4500 Å).

Les mesures de fréquences ont été faites de trois façons différentes:

1. au comparateur *Zeiss*;
2. sur des microphotogrammes;
3. sur des agrandissements (14×) photographiques; cette méthode est très intéressante pour des spectres pris à grande dispersion (45 cm^{-1}/mm); l'agrandissement présente ainsi une dispersion de 3 cm^{-1}/mm. Bon nombre de raies faibles difficilement repérables au comparateur, peuvent être mesurées par ce moyen.

(b) *Analyse quantitative*

Travaillant par enregistrement photographique, la détermination précise et exacte des rapports d'intensités des raies est subordonnée à la mesure du gamma (coefficient de constraste) de la plaque; alors que pour les travaux d'analyses spectrales courants utilisant la plaque photographique, il est suffisant de disposer d'une méthode d'étalonnage sensitométrique reproductible, il est absolument indispensable pour donner une réponse certaine au problème qui nous préoccupe, de déterminer le coefficient de contraste *exact* de la plaque. En effet, si Γ' représente le coefficient de contraste mesuré et que Γ est le coefficient de contraste correct, la relation expérimentale qu'on obtiendra pour un mélange binaire satisfaisant à la loi de proportionnalité sera la suivante:

$$\frac{I_1}{I_2} = k^{\frac{\Gamma'}{\Gamma}} \cdot \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{\frac{\Gamma'}{\Gamma}}. \tag{6}$$

On voit ainsi que des écarts expérimentaux à la loi de proportionnalité peuvent provenir simplement d'erreur systématique de sensitométrie. Ce fait est illustré par la Fig. 1: pour un mélange obéissant à la loi de proportionnalité, le $\log \frac{I_1}{I_2} \cdot \frac{n_2}{n_1}$ est constant en fonction de la concentration, si le coefficient de contraste est correct, tandis que des écarts importants sont observés si Γ' est différent de Γ.

Les mises au point expérimentales indispensables à la résolution du problème posé ont porté sur les facteurs suivants:

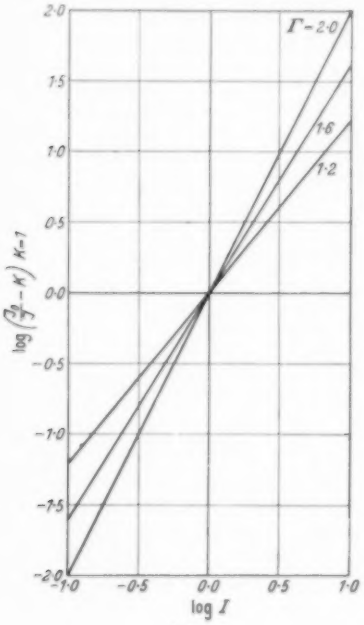
1. le choix, la réalisation et l'étalonnage correct d'un filtre sensitométrique.
2. le choix et l'amélioration d'un microphotomètre en vue d'obtenir des mesures de densité de noircissement précises et exactes.
3. la recherche d'une représentation plus adéquate de la courbe sensitométrique de la plaque.

Les points 1. et 3. ont été traités en détail dans un article précédent [9]; nous y avons donné les détails de réalisation d'un filtre sensitométrique à échelons parfaitement neutre dans la région intéressante pour les spectres RAMAN excités par

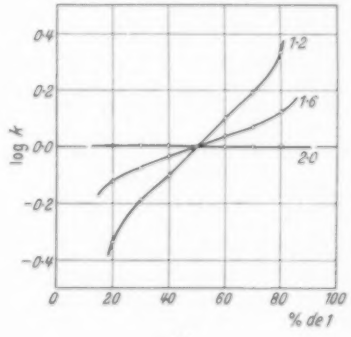
VOL
5
1952/

la 4358 Å du Hg, ainsi que la méthode analytique permettant d'obtenir une courbe d'étalonnage de la plaque photographique qui soit rectiligne aussi bien dans la zone d'exposition normale que dans la zone de sous-exposition (remplacement de la densité de noircissement classique par la densité de noircissement transformée $D' = \log\left(\frac{1}{T} - K\right)$).

Une des principales sources d'erreur dans la détermination du coefficient de contraste réside dans l'étalonnage du filtre sensitométrique: la solution idéale consiste à faire cet étalonnage dans les conditions d'utilisation pour la prise des spectres; nous y sommes parvenus en disposant le filtre devant la fente du spectrographe et en mesurant l'intensité transmise par chacun des échelons au moyen d'un multiplicateur d'électrons (1P21 R.C.A.) monté derrière une fente disposée dans le plan focal du spectrographe. Le multiplicateur d'électrons est alimenté par un stabilisateur électronique



(a)



(b)

Fig. 1a et 1b. Influence du gamma sur le log k.

et relié à un système de mesure galvanométrique. Cet étalonnage a été effectué aux différentes longueurs d'onde suivantes: 4300 Å, 4500 Å et 5000 Å en utilisant comme source lumineuse une lampe à ruban de tungstène.

Une seconde source d'erreur dans la détermination du coefficient de contraste de la plaque peut provenir de la mesure microphotométrique: nous avons constaté en effet que si, nous imprimons sur la plaque photographique le spectre du filtre sensitométrique avec la lumière continue d'une lampe à ruban de tungstène, le coefficient de contraste obtenu en effectuant les mesures de densité de noircissement au moyen d'un microphotomètre *Kipp en Zonen* ou *Zeiss* sont les mêmes alors que les courbes analytiques log I_1/I_2 en fonction de log n_1/n_2 obtenues aux deux microphotomètres sont différentes.

Il ne faut pas perdre de vue que les mesures microphotométriques pour l'étalonnage de la plaque s'effectuent sur un spectre continu et que la courbe obtenue sert

à transformer en intensité, les densités de noircissement des raies. Nous avons pu montrer que cette façon d'opérer est correcte uniquement pour les mesures effectuées au microphotomètre *Kipp*; ce dernier seul donne en effet le même coefficient de contraste aussi bien avec un spectre continu qu'avec un spectre de raies.

Signalons enfin, que, en vue de mesurer plus sûrement le fond continu des spectres RAMAN, nous avons perfectionné le microphotomètre de *Kipp* en substituant au thermocouple, un multiplicateur d'électrons branché sur un enregistreur à plume BROWN.

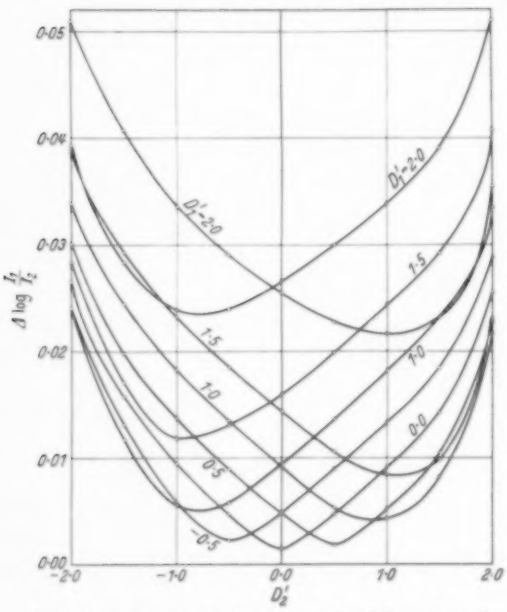


Fig. 2. Influence de la valeur des D' sur la précision de l'appréciation du rapport des intensités.

Le spectrographe utilisé dans cette étude est le *Huet* B_2 dont l'objectif de chambre est ouvert à F/4,7 et dont la dispersion est de 19 Å/mm vers 4400 Å. La source est un brûleur GALLOIS horizontal en quartz de 750 watts. Le faisceau lumineux de la lampe est focalisé sur un miroir plan en aluminium disposé sous le tube RAMAN; ce réflecteur concentre la lumière dans le plan médian du tube parallèlement à la fente du spectrographe.

Le tube RAMAN du type *Dupont* est réglé dans l'axe optique du spectrographe et appliqué contre la fente par l'intermédiaire d'un joint en caoutchouc.

La lumière de la lampe Gallois traverse un filtre double Nitrite-Rhodamine ou Eosine-Wattren 2A; l'une et l'autre combinaisons absorbent l'ultra-violet, une bonne partie de la raie 4047 Å et de ses satellites et atténuent le fond continu de la lampe de 4400 à 4900 Å.

Les spectres RAMAN ont été enregistrés sur des plaques «Studio» de la firme Guilleminot qui ont été développées pendant 2'30'' à 21° C dans le révélateur no. 1 de la même firme.

Nous avons enregistré sur chaque plaque le spectre du filtre sensitométrique, afin de pouvoir tenir compte des variations inhérentes aux conditions de développement et au matériel photographique.

En vue d'un maximum de précision, nous avons fait le calcul d'erreur affectant la méthode; ceci doit nous guider dans le choix du temps de pose convenable à l'obtention des D' les plus favorables.

Par dérivation de la relation

$$\log \frac{I_1}{I_2} = \frac{D'_1 - D'_2}{\Gamma} \tag{7}$$

on obtient l'erreur quadratique moyenne sur le $\log \frac{I_1}{I_2}$:

$$\Delta \log \frac{I_1}{I_2} = \frac{1}{\Gamma} \sqrt{\overline{\Delta (D'_1 - D'_2)^2} + \overline{\Delta \Gamma^2} \cdot \frac{(D'_1 - D'_2)^2}{\Gamma^2}}. \tag{8}$$

Il nous suffit de connaître les erreurs faites sur D' et sur Γ qui sont calculables comme suit:

$$\Delta D' = \frac{0{,}4343}{(l_0 - K \cdot l)} \sqrt{\overline{\Delta l_0^2} + \frac{l_0^2}{l^2} \overline{\Delta l^2}} \tag{9}$$

où l et l_0 sont les élongations galvanométriques dues aux densités de noircissement du sommet de la raie et de la plaque non impressionnée.

Le Γ peut être calculé soit par la méthode mathématique des moindres carrés, soit par la méthode graphique habituelle en prenant la tangente de l'angle que fait la partie droite de la courbe sensitométrique avec l'axe des abcisses.

Dans ces considérations, nous avons pu tirer les conclusions suivantes:

1. les erreurs faites sur le $\log \frac{I_1}{I_2}$ restent faibles tant que les valeurs de D_1' et de D_2' sont voisines et comprises entre $-1{,}5$ et $1{,}5$ (voir la Fig. 2).

2. pour un mélange binaire $C_6H_{12} + CCl_4$, l'erreur théorique est environ 2 fois plus faible que l'erreur expérimentale; ceci est dû au fait que les calculs théoriques ont été faits pour une granulation infiniment fine; on peut donc conclure que dans le cas d'une méthode précise, la grosseur du grain et les imperfections de la plaque sont les principaux facteurs limitant la précision.

I. Etude de quelques mélanges binaires de substances non associées

(a) *Etude des fréquences*

Les mélanges suivants ont été étudiés:

$$C_6H_{12} + CCl_4,\ C_6H_5{-}CH_3 + CCl_4,\ C_6H_{12} + C_6H_5{-}CH_3,\ C_6H_{12} + C_6H_6.$$

Nous n' avons remarqué aucun changement de fréquence dans le spectre du mélange, qui est exactement égal à la somme des spectres des constituants.

(b) *Etude des intensités*

1. Mélanges $C_6H_{12} + CCl_4$: Un domaine de concentration allant de 5 à 65 % molaire en CCl_4 a été couvert au moyen d'une dizaine de mélanges binaires préparés par pesées.

Nous avons considéré les raies suivantes:

C_6H_{12}: 803 cm^{-1}, 1031 cm^{-1}, 1270 cm^{-1}, 1457 cm^{-1}.

CCl_4: 459 cm^{-1}.

Les courbes analytiques $-\log \frac{I_1}{I_2} = f\left(\log \frac{n_1}{n_2}\right)$ — (courbes A de la Fig. 3) sont bien des droites à 45° et le $\log k_{C,T}$ est bien constant même pour les faibles concentrations en CCl_4, contrairement à ce qu'on était en droit d'attendre d'après les travaux de Hanle et Heidenreich.

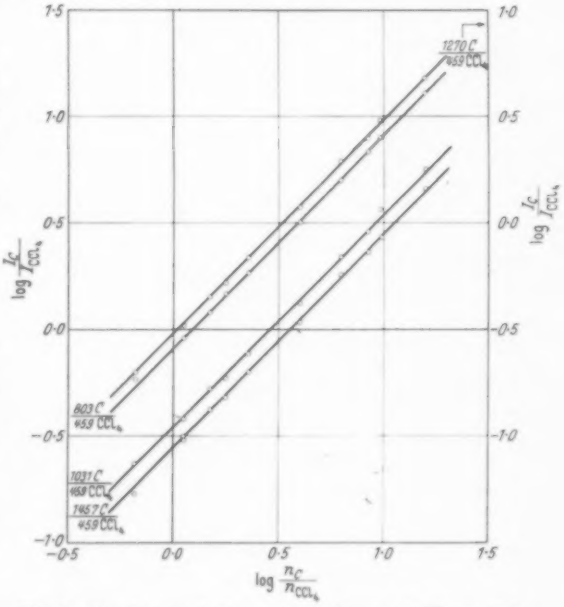


Fig. 3. Courbes analytiques des mélanges $C_6H_{12} + CCl_4$.

La précision analytique est excellente, puisque l'erreur absolue moyenne pour les 4 paires de raies étudiées oscille entre 0,35 et 0,60 %; l'erreur quadratique moyenn erelative varie entre 1 et 2 %.

2. Melanges $C_6H_5{-}CH_3 + CCl_4$: Les 8 mélanges binaires préparés par pesées sont échelonnés de 10 à 60 % molaire en CCl_4.

Nous avons étudié le comportement des raies suivantes:

$C_6H_5{-}CH_3$: 511 cm^{-1}, 617 cm^{-1}, 778 cm^{-1}, 999 cm^{-1}, 1028 cm^{-1}, 1204 cm^{-1}, 1375 cm^{-1}, 1604 cm^{-1}.

CCl_4: 459 cm^{-1}.

Les courbes de la Fig. 4a et 4b montrent bien la proportionnalité qui existe entre les intensités et les concentrations. L'anomalie remarquée pour la paire de raies $\frac{778\,\text{Tol.}}{459\,CCl_4}$ n'est pas due à un soit disant «effet HANLE-HEIDENREICH», mais à une superposition de la raie 790 cm^{-1} du CCl_4 à la 778 cm^{-1} du Toluène (Fig. 4a).

L'erreur absolue est comprise entre 0,35 et 0,70 % et l'erreur quadratique moyenne relative est comprise entre 1,2 et 2,5 %.

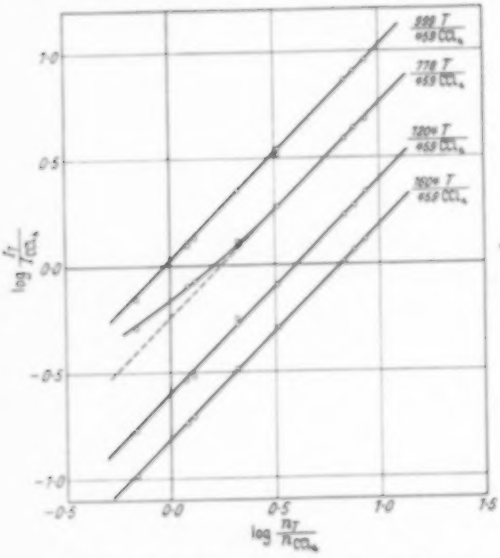


Fig. 4a. Courbes analytiques des mélanges $C_6H_5—CH_3 + CCl_4$.

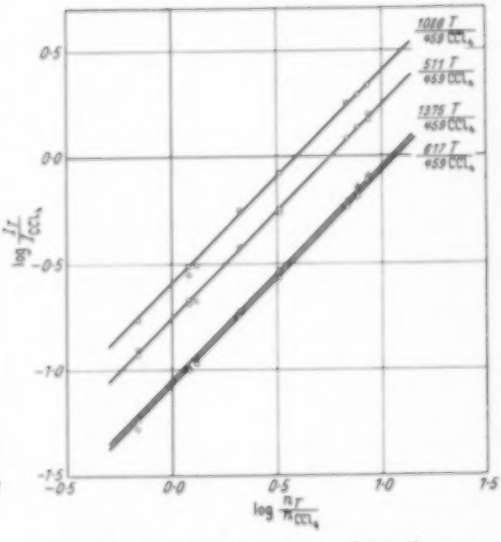


Fig. 4b. Courbes analytiques des mélanges $C_6H_5—CH_3 + CCl_4$.

3. Mélanges $C_6H_{12} + C_6H_5—CH_3$: Nous avons préparé par pesées 8 mélanges, qui nous ont permis de couvrir un domaine de concentration allant de 10 à 80 % molaire en cyclohexane.

Les raies suivantes ont été étudiées:

C_6H_{12}: 1270 cm^{-1}.

$C_6H_5—CH_3$: 1204 cm^{-1}, 1604 cm^{-1}.

La paire de raies $\frac{1270\,C}{1604\,T}$ vérifie parfaitement la relation de proportionnalité (voir Fig. 5) et les résultats analytiques sont excellents puisque l'erreur moyenne absolue est de 0,65 % et que l'erreur quadratique moyenne relative dépasse à peine 3 %

La paire $\frac{1270\,C}{1204\,T}$ ne suit la relation [5] que jusqu'environ 40 % molaire en C_6H_{12}; au delà les écarts augmentent. L'anomalie ressemble fort à celle qui a été signalée par HANLE et HEIDENREICH, mais ici encore, nous avons acquis la certitude que les écarts observés sont dûs à superposition: en effet, les courbes des Fig. 3, 4a et 4b nous permettent de calculer les coefficients de diffusion relatifs du Toluène et du Cyclohexane par rapport à la raie 459 cm^{-1} du CCl_4; les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau 1; on voit que les raies 1270 C et 1604 T ne sont

pas perturbées par des superpositions, mais que le coefficient de diffusion du cyclohexane à la fréquence 1204 cm^{-1} n'est pas nul ($d_C^{1204} = 0{,}027$).

Etant donné cette superposition, les valeurs expérimentales obtenues sur les mélanges cyclohexane et toluène doivent satisfaire aux relations suivantes si la loi de proportionnalité est vérifiée:

$$\frac{I_C^{1270}}{I_T^{1204}} = \frac{d_C^{1270} \cdot n_C}{d_T^{1204} \cdot n_T + d_C^{1204} \cdot n_C} \cdot \qquad (10)$$

$$\frac{I_C^{1270}}{I_T^{1604}} = \frac{d_C^{1270} \cdot n_C}{d_T^{1604} \cdot n_T} \cdot \qquad (11)$$

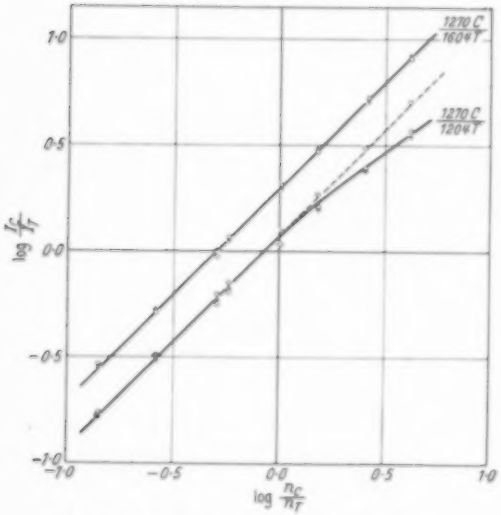


Fig. 5. Courbes analytiques des mélanges $C_6H_6 + C_6H_5{-}CH_3$.

Tableau 1. Coefficients de diffusion du cyclohexane et du toluène

Cyclohexane		*Toluène*	
nombre d'ondes	d_C	*nombres d'ondes*	d_T
425 cm^{-1}	0,069	209 cm^{-1}	0,191
703 cm^{-1}	0,092	336 cm^{-1}	0,031
743 cm^{-1}	0,135	407 cm^{-1}	0,012
802 cm^{-1}	0,822	456 cm^{-1}	0,030
975 cm^{-1}	0,034	511 cm^{-1}	0,174
1031 cm^{-1}	0,347	617 cm^{-1}	0,084
1161 cm^{-1}	0,083	680 cm^{-1}	0,022
1204 cm^{-1}	0,027	723 cm^{-1}	0,060
1270 cm^{-1}	0,301	778 cm^{-1}	0,563
1351 cm^{-1}	0,077	834 cm^{-1}	0,031
1397 cm^{-1}	0,035	896 cm^{-1}	0,030
1451 cm^{-1}	0,277	942 cm^{-1}	0,058
		999 cm^{-1}	1,058
		1028 cm^{-1}	0,251
		1102 cm^{-1}	0,015
		1148 cm^{-1}	0,082
		1176 cm^{-1}	0,058
		1204 cm^{-1}	0,247
		1319 cm^{-1}	0,016
		1375 cm^{-1}	0,088
		1433 cm^{-1}	0,025
		1451 cm^{-1}	0,019
		1516 cm^{-1}	0,014
		1546 cm^{-1}	0,014
		1584 cm^{-1}	0,079
		1604 cm^{-1}	0,151

La concordance (Fig. 5, est parfaite: les écarts à la linéarité observés sont bien dûs à une superposition.

Ces résultats prouvent non seulement que la méthode des coefficients de diffusion proposée est parfaitement applicable, mais encore que *la déviation observée à la loi de proportionnalité n'était qu'apparente.*

4. Mélanges benzène + cyclohexane: Il nous a paru intéressant de refaire l'étude de ce même mélange pour lequel Goubeau et Thaler [1] avaient trouvé des écarts importants à la loi de proportionnalité dans tout le domaine de concentration.

Nous avons utilisé les mêmes raies que les auteurs, à savoir les raies 802 et 1031 cm^{-1} du cyclohexane et la raie 992 cm^{-1} du benzène.

L'étude a porté sur 11 mélanges échelonnés entre 4 et 70 % molaire en benzène. Les paires de raies $\frac{802\,C}{992\,B}$ et $\frac{1031\,C}{992\,B}$ (voir Fig. 6) vérifient parfaitement la relation de proportionnalité jusque 85 % molaire en cyclohexane; à partir de là, les deux courbes s'incurvent de la même façon.

Nous avons vérifié que ces écarts étaient dûs à la superposition de la raie du benzène au pied de la raie 1028 cm^{-1} du cyclohexane et de sa satellite *f*.

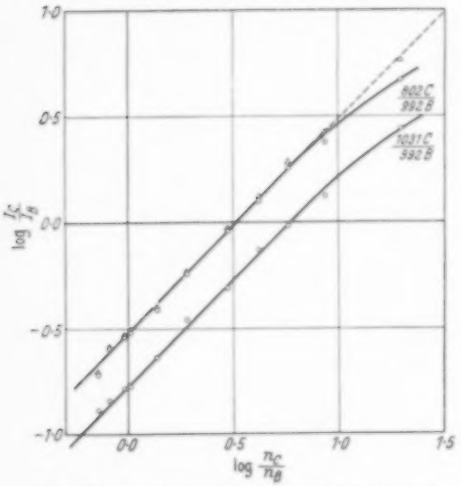


Fig. 6. Courbes analytiques des mélanges $C_6H_6 + C_6H_{12}$.

Nous pouvons vérifier à nouveau ces faits quantitativement en nous servant des coefficients de diffusion. La courbe corrigée, obtenues à partir de la relation

$$\frac{I_C^{802}}{I_B^{992}}\ \text{corr.} = \frac{I_C^{802}}{I_B^{992}}\ \text{expér.} \cdot \left(1 + \frac{d_C^{992} \cdot n_C}{d_B^{992} \cdot n_B}\right) \quad (12)$$

où $d_C^{992} = 0{,}032$ et $d_B^{992} = 2{,}63$, est une droite à 45° dans tout le domaine de concentration comme le veut la relation théorique [5].

La précision analytique obtenue est excellente:

erreur absolue moyenne: $\frac{802\,C}{992\,B}$: 0,68 %.

er. quadr. moy. relat.: 3,03 %.

erreur absolue moyenne: $\frac{1031\,C}{992\,B}$: 0,59 %.

er. quadr. moy. relat.: 2,98 %.

Discussion

L'étude des travaux de HANLE et HEIDENREICH, de GOUBEAU et THALER et de DEBEFVE, nous a amené aux conclusions suivantes:

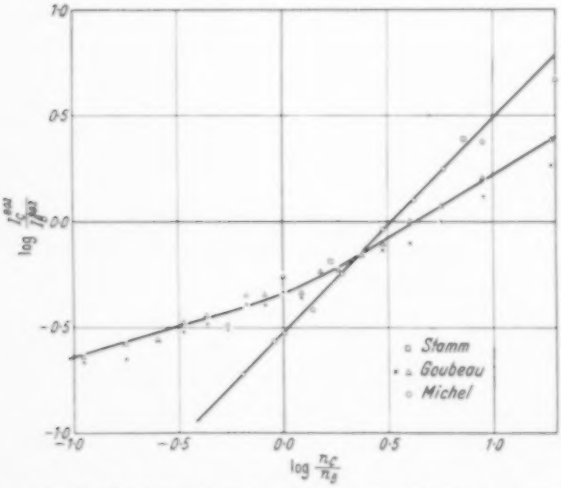


Fig. 7. Confrontation des résultats analytiques obtenus sur les mélanges $C_6H_6 + C_6H_{12}$ par J. GOUBEAU, R. STAMM et G. MICHEL.

1. Toutes les paires de raies, sans exception, utilisées par ces auteurs dans l'étude des mélanges binaires pour lesquels ils ont trouvé des anomalies pour les faibles concentrations d'un des constituants, sont affectées par des *superpositions* voir tableau 2).

2. En ce qui concerne la vérification de la loi de proportionnalité dans le domaine des concentrations intermédiaires, nous avons constaté que:

a) pour les mélanges tels que $CH_3—OH + CCl_4$ par exemple étudiés par GOUBEAU et THALER où l'étalonnage sensitométrique des plaques a été fait en utilisant des expositions à temps de pose crois sants, les résultats sont en assez bon accord avecla loi de proportionnalité.

b) pour le mélange $C_6H_6 + C_6H_{12}$ signalé dans le tableau 2, au contraire, les écarts observés par ces auteurs sont très importants alors que nos mesures,

concordant parfaitement avec les résultats publiés par STAMM, sont en parfait accord avec les prévisions (voir Fig. 7).

Or, GOUBEAU et THALER signalent qu'ils ont fait appel, pour ces mélanges, à la méthode d'étalonnage de la plaque par condensateur de HANSEN. Il semble donc que ce soit dans la technique sensitométrique qu'il faille chercher la cause de ces écarts importants.

Tableau 2.

Mélanges	*Auteurs*	*Raies utilisées*	*Causes des anomalies*
C_6H_6 + Dioxane	HANLE-HEIDENREICH	835 cm^{-1} dioxane 850 cm^{-1} benzène	à peine distante de 15 cm^{-1} superpositions; cfr RICHARDS et NIELSEN [8]
C_6H_6 + Toluène	GOUBEAU-THALER	1080 cm^{-1} benzène 1210 cm^{-1} toluène	toutes les raies de ce mél. présentent des superpositions
C_6H_6 + C_6H_{12}	GOUBEAU-THALER, DEBEFVE	1028 cm^{-1} cycloh. 992 cm^{-1} benzène	superposition du pied et de la satell. *f* de la 1028 avec la 992
C_6H_{12} + Toluène	GOUBEAU-THALER	802 cm^{-1} cycloh. 768 cm^{-1} toluène	distantes de 34 cm^{-1} pour une dispersion de 250 cm^{-1}/mm

II. Etude de quelques mélanges binaires de substances associées

Aucune étude analytique systématique n'a été faite sur ce type de mélanges et aucune conclusion un peu générale ne peut être tirée des résultats fragmentaires publiés juqu'à présent.

GOUBEAU et THALER [1] ont relevé dans le cas du mélange $CH_3—OH + CCl_4$ des anomalies pour la zone des faibles concentrations.

Le travail réalisé par PH. TRAYNARD [10] sur les mélanges alcools propylique et allylique, eau-alcool allylique, alcool allylique-CCl_4, acétone-chloroforme ne porte pas sur un nombre suffisant de raies pour en tirer une conclusion générale.

Quant aux recherches de M. JOERGES et A. NIKURADSE [11], effectuées surtout en vue d'élucider le processus des associations dans le mélange $CH_3—OH$-acétone-CS_2, elles ne sont que d'un intérêt limité pour nous.

L'étude qualitative de tels mélanges présente aussi un grand intérêt, car il existe en réalité peu de données précises et complètes et beaucoup de celles-ci ont été obtenues avec une faible dispersion.

Tableau 3

Nos mesures				*Mélange 1:1* KOHLRAUSCH	*Attributions*	
$CHCl_3$	*Ether*	*Mélange 1:1*				
		150 à 180	tt f			
262		262	F	260 (8)	$\delta(C \equiv Cl_3)_{assym.}$	Ch
366	378	366	F	363 (7)	$\delta(C \equiv Cl_3)_{sym.}$	Ch
	442	440	m	439 (4)		Et
	504	501	tt f	510 (1)		Et
669		669	F	664 (7)	$\nu(C—Cl)_{sym.}$	Ch
761		761	l, m	757 (3b)	$\nu(C—Cl)_{assym.}$	Ch
	833	832	f	843 (2)	$\nu(C—O)$	Et
	842	841	m			
	919	917	f			

Tableau 3 (Cont.)

Nos mesures				*Mélange 1:1* KOHLRAUSCH		*Attributions*	
$CHCl_3$	*Ether*	*Mélange 1:1*					
	939	937	f	930	(1)		Et
	1025	1026	f	1018	(2)		Et
	1046	1046	f				Et
	1076	1076	f				Et
	1099	1101	t f				Et
	1124	1117					
	1153	1151	m	1154	(2)	ν(C—C)	Et
1217		1220	t f	1214	(1)	δ(C—H)	Ch
	1273	1273	t f	1277			Et
	1447	1448	m	1450	(4b)	δ(C—H) ds CH_3	Et
	1459	1459	m				Et
	1492	1494	f				
	2698						
	2736						Et
	2806	2815	f				
	2862	2860	f	2868	(6)	ν_R(—CH_2—)	Et
	2876	2875	F				Et
	2904	2902	f				
	2931	2930	m	2939	(4b)	ν_R(—CH_3—)	Et
		2937					Et
	2956	2955	fi, f				
	2981	2981	F	2980	(8)	$\nu_\perp$(—CH_3—)	Et
		3010	f			ν(C—H)$_{assoc.}$	Ch
3020		3020	m^t f	3008	(3)	ν(C—H)	Ch

Dans les tableaux de fréquences qui vont suivre, nous allons représenter les intensités des raies RAMAN par les symboles suivants: F = forte, m = moyenne, f = faible, t = très, m^t = moyennement, l = large, fi = fine, d = diffuse, fl = floue.

Dans le tableau 3, Ch veut dire chloroforme et Et Ether.

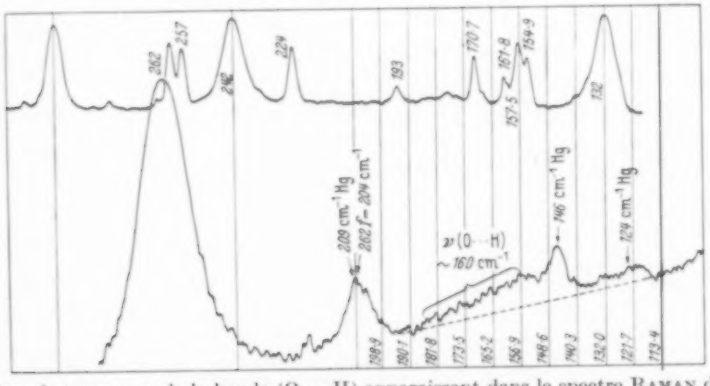


Fig. 8. Microphotogramme de la bande (O ··· H) apparaissant dans le spectre RAMAN du mélange $(C_2H_5)_2O + CHCl_3$.

(a) *Etude des fréquences*

1. Mélanges éther-chloroforme: KOHLRAUSCH et DADIEU [12] en ont fait l'étude avec un spectrographe à petite dispersion.

Dans le tableau 3, nous comparons ces résultats avec ceux que nous avons obtenus au spectrographe à grande dispersion; nous relevons des différences importantes lorsque nous

comparons les spectres des constituants purs à celui du mélange 1:1. Si les raies des constituants se retrouvent dans le spectre du mélange avec des déplacements de fréquences en général faibles, il apparaît par contre dans ce dernier des raies nouvelles.

(i) Entre 150 et 180 cm^{-1} apparaît une bande floue et large caractérisant fort probablement la liaison O···H très lâche du pont hydrogène existant entre l'O de l'éther et le C du chloroforme; la fréquence de cette bande correspond à environ 5 à 6 Kcalories par môle (voir le micro- photogramme de la Fig. 8). Une bande semblable a déjà été mise en évidence dans l'eau, d'une part par M. MAGAT [13] (RAMAN) et d'autre part par CARTWRIGHT [14] (I.R.).

(ii) À côté de la raie 3020 cm^{-1} — ν(C—H) non associé — du chloroforme apparaît dans le mélange une raie nouvelle à 3010 cm^{-1} que nous attribuons à la vibration de valence du C—H associé.

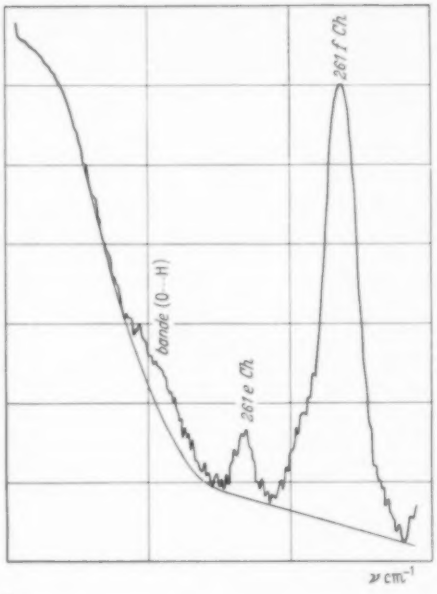


Fig. 9. Microphotogramme de la bande (O ··· H) apparaissant dans le spectre RAMAN du mélange $CH_3—CO—C_2H_5 + CHCl_3$.

Tableau 4

Nos mesures de fréquences					MURTY *et al.* [15]	*Attributions des fréquences du mélange*	
$CHCl_3$	$CH_3—CO—C_2H_5$	*Mélange 1:1*			$CH_3—CO—C_2H_5$		
		150 à 180	ttf				
261	260	261	F		260 (0)	$\delta(C\equiv Cl_3)_{assym.}$	Ch
366		366	F			$\delta(C\equiv Cl_3)_{sym.}$	Ch
	408	408	f		410 (2)		M
	517	non mesurable					
	590	590	f		594 (2)		M
669		669	F			$\nu(C—Cl)_{sym.}$	Ch
760	761	760	l, F		760 (6)	$\nu(C—Cl)_{assym.}$	Ch
		761					
	945	945	d, tf		954 (1)		M
	992	992	d, tf		1000 (1)		M
	1087	1087	fi, m		1090 (2)		M
	1171	1171	d, tf		1160 (0)		
1217		1217	ttf			$\delta(C—H)$	Ch
	1254	1253	tf		—		M
	1343	non mesurable			—		M
	1382	non mesurable			—		M
	1417	1415	d, f		1420 (2)		M
	1457	1455	d, f		—		M
	1712	1712	l, m		1712 (3b)	$\nu(C=O)$	M
	2880	2883	f				M
	2901	2901	tf				M
	2921	2920	m^{t}F				M
	2940	2939	m				M
	2979	2979	ttf				M
3020		3019	m^{t}f			$\nu(C—H)$	Ch

Dans le tableau 4, Ch veut dire chloroforme et M méthyle éthyle cétone.

(iii) Nous signalerons aussi que dans le spectre de l'éther pur ou en mélange avec le chloroforme, un certain nombre de raies sont doubles; ce dédoublement n'apparaît que dans les spectres pris à grande dispersion et provient probablement de l'existence de deux isomères de rotation prépondérants.

2. Mélange méthyle-éthyle-cétone-chloroforme: Ce mélange a été peu étudié; nous n'avons relevé qu'un travail de G. V. N. L. MURTY et T. R. SESHADRI [15]. Dans le tableau 4, nous comparons leurs résultats aux nôtres.

Nous avons retrouvé vers 160 cm^{-1} la même bande que dans le mélange précédent (voir le micro de la Fig. 9); mais nous n'avons pas pu mettre en évidence la raie due à la vibration de valence du C—H associé à cause de l'encombrement du spectre dans la région des 3000 cm^{-1}.

3. Mélange acide acétique-dioxane: Les mesures de fréquence sont résumées dans le tableau 5.

Nous notons, pour les fréquences du noyau dioxanique, une augmentation systématique de 3 cm^{-1}.

Tableau 5

Ac. acétique	*Dioxane*	*Mélange 1:1*	*Ac. acétique* + CCl_4	*Attributions des fréquences du mélange 1:1*	
	242	non mesurable			A
	422	422 ttf			D
443	434	437 f		(cycle)	D
443		444 ttf			A
	490	489 fi, m		(cycle)	A
600		611 f			A
620		623 f		(C—C)	A
	830	827 tF			D
	848	851 m^{t}f		(cycle)	D
866		873 m			A
895		899 m		(C—C)	A
	1018	1016 F		δ(C—H)	D
		1103 tf			D
	1109	1110 f			D
	1129	1130 m^{t}f			D
	1219	1220 m			D
	1304	1307 F		(cycle)	D
	1337	1337 f			
1366		non mesurable			A
	1398	1398 d, f			D
1430	1446	1447 F			A+D
	1459	1461 m			D
1665 f		1668 tttf	1666 (dimère)	ν(C=O)$_{dimère}$	A
1709 tttf		1706 tttf			A
		1728 ttf		ν(C=O)$_{compl.}$	A
1764 tttf		1759 tf	1760 (monom.)	ν(C=O)$_{monom.}$	A
	2723	2723 tf			D
	2786	2787 tf			D
	2860	2860 l, F			D
	2892	2894 m			D
2942		2940 m^{t}F			A
	2971	2973 d, F			D
2992		non mesurable			A

Dans le tableau 5, A veut dire acide acétique et D dioxane.

Les déplacements observés pour certaines raies de l'acide acétique sont plus importants: la raie 600 cm^{-1} passe à 611 cm^{-1} et la 866 cm^{-1} à 873 cm^{-1}.

La région de 1700 cm^{-1}, ou se situent les raies caractéristiques de la vibration C = O peut fournir des indications précieuses concernant les associations du groupement carboxylique.

VOL 5 1952/

Alors que le spectre de l'acide pur comporte trois raies: 1665 cm^{-1}, 1709 cm^{-1} et 1764 cm^{-1}, celui du mélange compte les quatre raies suivantes dont les attributions sont basées sur l'étude quantitative des variations d'intensités au cours de la dilution de l'acide acétique soit par le dioxane, soit par le tétrachlorure de carbone (voir pp. 233–4).

1668 cm^{-1} ν(C=O) dimère de l'acide acétique.
1706 cm^{-1} ?
1728 cm^{-1} ν(C=O) du complexe dioxano-acétique.
1759 cm^{-1} ν(C=O) du monomère de l'acide acétique.

En solution dans le CCl_4, deux raies seulement apparaissent: la 1668 cm^{-1} et la 1759 cm^{-1}.

4. Mélanges binaires d'alcools propyliques normal et iso: Nous n'avons trouvé aucun changement de fréquence mesurable en passant des constituants purs au mélange.

(b) *Etude des intensités*

1. Mélange éther-chloroforme: L'étude a porté sur 18 mélanges s'échelonnant entre 11 et 72 % molaire en chloroforme. A cause du grain des plaques photographiques et de la faible intensité de certaines raies (1220 cm^{-1} du chloroforme et 840 cm^{-1} de l'éther), nous avons pris au moins trois spectres de chaque mélange.

Les raies suivantes ont été étudiées:

$CHCl_3$		$C_2H_5—O—C_2H_5$	
ν(C—Cl)$_{sym.}$	669 cm^{-1}	(C—C)	440 cm^{-1}
ν(C—Cl)$_{assym.}$	761 cm^{-1}	ν(C—O)	840 cm^{-1}
δ(C—H)	1220 cm^{-1}	δ(—CH_3)	1454 cm^{-1}

Les courbes de la Fig. 10 résument nos résultats.

Les paires de raies $\frac{440\ Et}{761\ Ch}$, $\frac{440\ Et}{669\ Ch}$, $\frac{1454\ Et}{669\ Ch}$ obéissent parfaitement à la loi de proportionnalité; les intensités des raies caractéristiques des groupements $—C\equiv Cl_3$ du $CHCl_3$, et $—CH_2—CH_3$ de l'éther ne paraissent pas perturbées par les associations.

Les paires de raies $\frac{440\ Et}{1220\ Ch}$ et $\frac{840\ Et}{1220\ Ch}$ donnent lieu à des anomalies prononcées; elles sont surtout attribuables à la perturbation de l'intensité de la raie 1220 cm^{-1} du chloroforme, comme le montre la comparaison de cette raie à la 440 cm^{-1} de l'éther qui est une raie non perturbée. La 840 cm^{-1} de l'éther semble peu affectée par les associations (voir les courbes de la Fig. 10).

Ces anomalies s'expliquent bien par le fait que l'association éther-chloroforme fait par l'H du chloroforme et par l'O de l'éther.

La courbe du log $k_{840,1220}$ présente deux maxima pour les proportions molaires en chloroforme de 0,5 et 0,66, qui correspondent bien avec les compositions des complexes suggérés par d'autres auteurs:

50 % en $CHCl_3$: $(C_2H_5)_2O—H—C\equiv Cl_3$

66 % en $CHCl_3$: $(C_2H_5)_2O(H—C\equiv Cl_3)_2$

Parmi ces auteurs, seul Coop[16] avait réussi à mettre en évidence la seconde forme de complexe, en effectuant des mesures de constantes diélectriques à basse température, où les associations sont plus fortes. Cet exemple met clairement en évidence l'intérêt et la sensibilité de l'étude des intensités de raies Raman non seulement pour dépister les associations à l'état liquide, mais encore pour fournir des renseignements sur la formule des complexes formés.

Du point de vue analytique les résultats obtenus sont fort intéressants, car ils prouvent que *même dans le cas des mélanges de substances associées, il est possible*

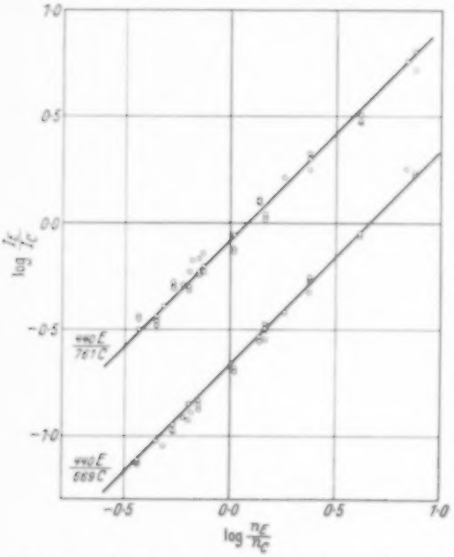


Fig. 10a. Courbes analytiques des mélanges $(C_2H_5)_2O + CHCl_3$.

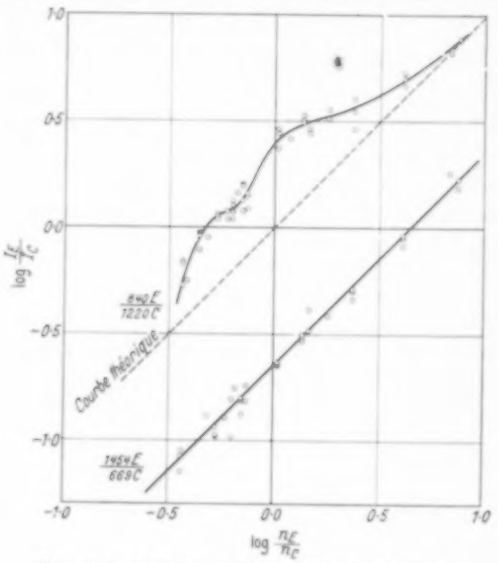


Fig. 10b. Courbes analytiques des mélanges $(C_2H_5)_2O + CHCl_3$.

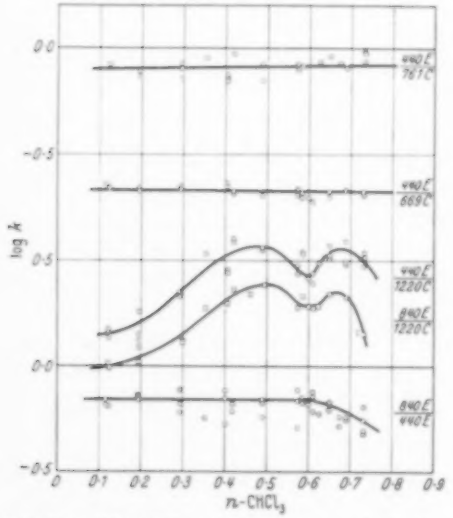


Fig. 10c. Vérification de la constance du log k pour les mélanges $(C_2H_5)_2O + CHCl_3$.

de trouver des paires de raies non perturbées qui satisfont à la loi théorique de proportionnalité [5].

L'erreur quadratique moyenne absolue sur les dosages n'excède pas 3%.

2. Mélange méthyle-éthyle-cétone-chloroforme: Les 12 mélanges étudiés s'échelonnent entre 10 et 80% molaire en chloroforme.

Pour l'étude des intensités nous avons retenu les raies suivantes:

$CHCl_3$

$\delta(C{=}Cl_3)_{asym.}$	261 cm^{-1}
$\delta(C{=}Cl_3)_{sym.}$	367 cm^{-1}
$\nu(C{-}Cl)_{sym.}$	669 cm^{-1}
$\delta(C{-}H)$	1217 cm^{-1}

$C_2H_5{-}CO{-}CH_3$

	408 cm^{-1}
	1087 cm^{-1}
$\delta(C{-}H)$ dans $-CH_3$	1415 cm^{-1}
$\nu(C{=}O)$	1712 cm^{-1}

Les courbes de la Fig. 11 résument les résultats obtenus: la paire $\frac{1087\,M}{669\,C}$ n'est pas perturbée; le log $k_{1087,\,669}$ est constant; ces raies vérifient la loi de proportionnalité et elles seront prises comme référence pour l'étude des autres raies.

VOL 5 1952/

Contrairement aux résultats que PH. TRAYNARD [10] avait obtenus pour le mélange acétone-chloroforme, les raies 261 et 367 cm^{-1} ne sont pas perturbées dans le mélange méthyle-éthyle-cétone + chloroforme.

La constance de $\log k_{1712,\,669}$ prouve que la raie 1712 cm^{-1} (ν(C = O)) n'est pas affectée par les associations.

Pour les fortes concentrations en $CHCl_3$, nous relevons une forte anomalie de la raie 408 cm^{-1} de l'éthyle-méthyle-cétone; en fait, il n'en est rien, il s'agit simplement d'une superposition de la 366 cm^{-1} du chloroforme.

Une seule raie, la 1217 cm^{-1} du chloroforme, (δ(C—H)) paraît perturbée d'une façon très importante. La courbe des $\log k_{1712,\,669}$ présente 2 maxima, l'un pour

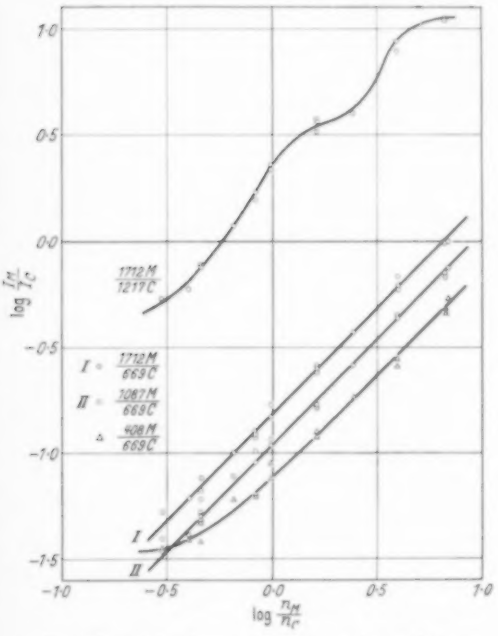


Fig. 11a. Courbes analytiques des mélanges CH_3—CO—C_2H_5 + $CHCl_3$.

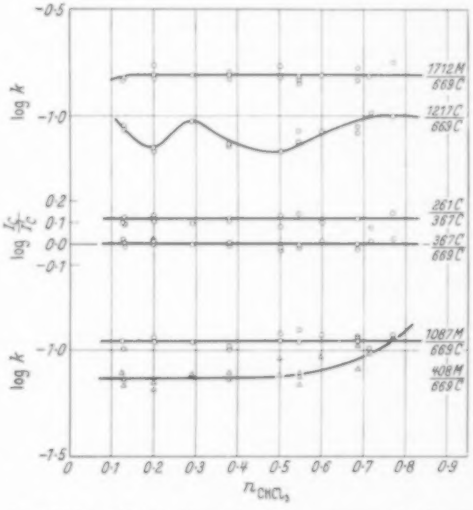


Fig. 11b. Vérification de la constance du log k pour les mélanges CH_3—CO—C_2H_5 + $CHCl_3$.

20% et l'autre pour 50% molaire en $CHCl_3$ ce dernier correspond sans doute au complexe céto-chloroformique équimoléculaire

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O\cdots H{-}C{=}Cl_3 .$$

Pour ce mélange, il est donc encore possible de trouver des raies non perturbées utilisables pour un usage analytique: les *paires de raies* $\frac{1087\ M}{669\ C}$, $\frac{1415\ M}{669\ C}$, $\frac{1712\ M}{669\ C}$, *vérifient parfaitement la loi de proportionnalité* et conviennent bien pour les dosages; l'erreur absolue n'excède pas 2,9% et elle est particulièrement faible pour la paire $\frac{1415\ M}{669\ C}$ — (1,0%).

3. Mélange acide acétique-dioxane: Nous avons exploré un domaine de concentration molaire en acide acétique de 18 à 85% (12 mélanges).

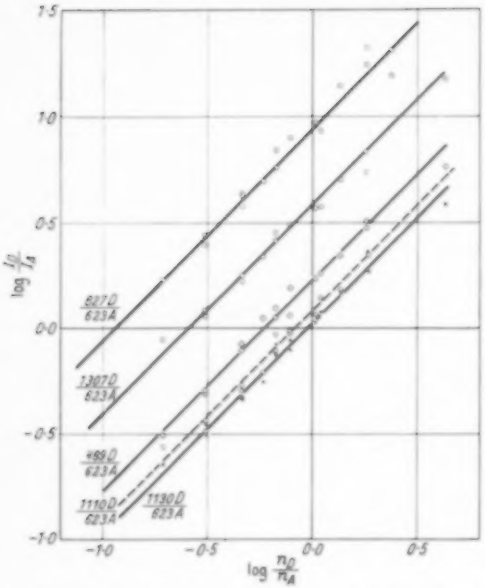


Fig. 12a. Courbes analytiques des mélanges $CH_3—COOH + C_4H_8O_2$.

Les mesures des intensités ont été faites sur les raies suivantes:

$CH_3—COOH$	Dioxane
623 cm^{-1}	489 cm^{-1}
1668 cm^{-1}	827 cm^{-1}
1728 cm^{-1}	1110 cm^{-1}
1759 cm^{-1}	1130 cm^{-1}
	1307 cm^{-1}

Les courbes de la Fig. 12a et b résument les résultats obtenus pour les paires $\frac{489\,D}{623\,A}$, $\frac{1110\,D}{623\,A}$, $\frac{1130\,D}{623\,A}$, $\frac{1307\,D}{623\,A}$ pour lesquels *la loi de proportionnalité est vérifiée*.

La courbe obtenue pour la paire $\frac{827\,D}{623\,A}$ présente une série de points qui, dans la zone de 35 à 70% d'acide, s'écartent de la loi de proportionnalité; cette anomalie peut être due à la formation d'un complexe dioxano-acétique; nous l'avons mis en évidence par l'apparition d'une nouvelle raie, la 1728 cm^{-1}, qui ne se retrouve pas dans le spectre RAMAN d'un mélange d'acide acétique et d'une substance inerte telle que CCl_4, cas où seules les raies 1664 et 1759 cm^{-1} apparaissent.

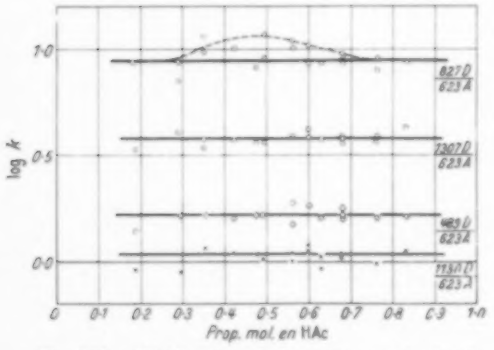


Fig. 12b. Vérification de la constance du log k pour les mélanges $CH_3—COOH + C_4H_8O_2$.

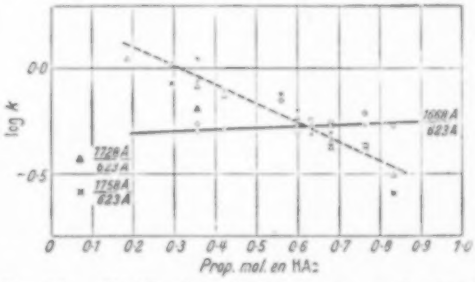


Fig. 12c. Vérification de la constance du log k pour les mélanges $CH_3—COOH + C_4H_8O_2$.

En vue de confirmer les attributions des raies dues à la vibration de valence C=O, nous avons suivi l'intensité de celles-ci en la comparant à la raie 600 cm^{-1} de acide acétique qui reste constante (voir Fig. 12c). L'intensité de la 1668 cm^{-1} (dimère) diminue lentement avec une augmentation de la concentration en dioxane, alors que les intensités de la 1728 cm^{-1} (complexe dioxano-acétique) et de la 1785 cm^{-1} (monomère) s'accroissent avec la concentration en dioxane.

Si l'on excepte la 827 cm^{-1} du dioxane, les autres raies retenues pour l'analyse donnent une erreur absolue moyenne inférieure à 2%.

4. Mélanges d'alcools propyliques normal et iso-: Les mélanges de substances homologues fortement associées sont couramment rencontrés en analyse industrielle et

les résultats obtenus sur le mélange d'alcools semblent bien indiquer que ces mélanges peuvent aussi être analysés avec succès par un choix judicieux des paires de raies.

Nous avons trouvé dans ce cas des paires de raies qui obéissent à la loi de proportionnalité dans un grand domaine de concentrations (voir Fig. 13): $\frac{817\,i}{857\,n}$ et $\frac{817\,i}{888\,n}$.

Nous n'avons trouvé aucune explication plausible à l'anomalie existant aux environs des 25 % en alcool propylique, nous noterons néanmoins que les raies utilisées sont dues fort probablement à des vibrations de valence C—OH et que nous n'avons pu choisir d'autres paires de raies à cause des superpositions.

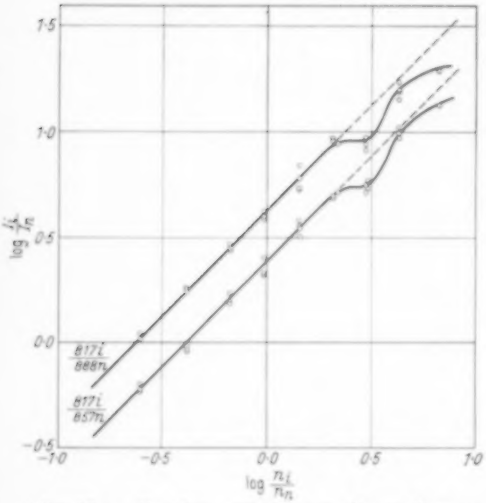


Fig. 13a. Courbes analytiques des mélanges $CH_3—CH_2—CH_2—OH + (CH_3)_2=CH—OH$.

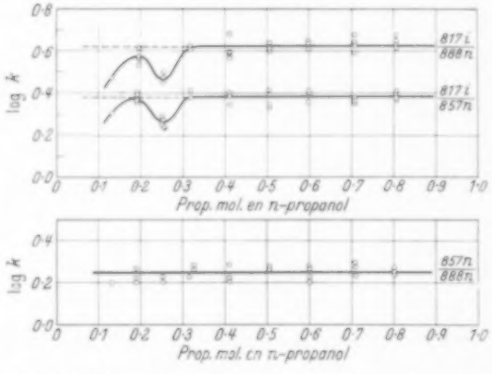


Fig. 13b. Vérification de la constance du log k pour les mélanges $CH_3—CH_2—CH_2—OH + (CH_3)_2=CH—OH$.

III. Etude de mélanges ternaires de substances associées

Il était enfin important de déterminer l'influence d'un constituant ternaire sur le rapport d'intensités d'une paire de raies d'un mélange binaire.

Rappelons ici que GOUBEAU et THALER [1] ainsi que DEBEFVE [5] étaient arrivés à la conclusion que, dans le cas du mélange ternaire benzène-cyclohexane-CCl_4, tout au moins, la courbe de dosage d'un mélange binaire n'était pas directement utilisable pour l'analyse d'un mélange ternaire.

A cet effet, nous avons préparé un mélange binaire à 39,5 % d'alcool isopropylique et 60,5 % d'alcool propylique normal que nous avons ensuite dilué soit avec du $CH_3—OH$, soit avec du CCl_4.

Les spectres RAMAN ont été pris dans les mêmes conditions que pour les mélanges binaires.

(a) *Mélanges ternaires avec* $CH_3—OH$

Nous trouvons que dans les limites des erreurs expérimentales et dans le domaine de dilution envisagé (de 0 à 60 % en $CH_3—OH$) *le rapport d'intensités des paires de raies choisies* pour les alcools propyliques *reste constant et indépendant de la concentration en* CH_3OH (voir Fig. 14).

Cela signifie qu'ayant établi la courbe analytique du mélange des deux alcools, nous pouvons en faire usage même en présence d'un troisième constituant lorsque ce dernier est un alcool.

(b) *Mélanges ternaires avec* CCl_4

La substitution du CCl_4 au CH_3-OH ne change en rien les conclusions; *le* log *k de la plupart des paires de raies est bien constant dans le* même domaine de dilution (voir Fig. 15).

Notons que la paire $\frac{950\,i}{1050\,u}$ fait exception; les données à notre disposition sont insuffisantes pour interpréter ce phénomène.

Nous avons choisi à dessein comme troisième constituant, d'une part, une substance pouvant s'associer avec les autres et, d'autre-part, une substance inerte qui joue le rôle de désassociant.

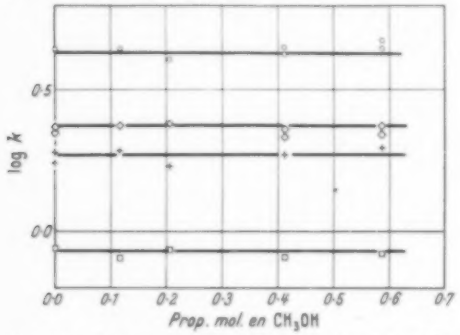


Fig. 14. Influence d'un 3e constituant (CCl_4) sur un mélange linaire $CH_3-CH_2-CH_2-OH + (CH_3)_2=CH-OH$.

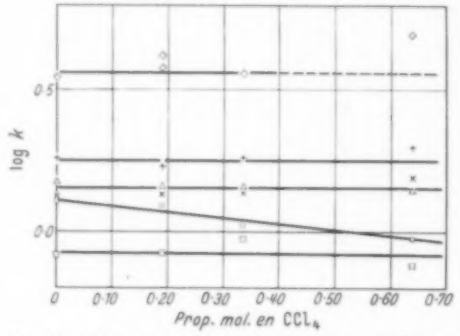


Fig. 15. Influence d'un 3e constituant (CCl_4) sur un mélange linaire $CH_3-CH_2-CH_2-OH + (CH_3)_2=CH-OH$.

Ces résultats sont trop fragmentaires que pour pouvoir tirer une conclusion générale; néanmoins, il semble que même dans le cas de mélanges de substances associées, il soit possible de trouver des paires de raies dont le rapport d'intensités reste constant lorsqu'on dilue un mélange déterminé par un troisième constituant.

Résumé

Grâce à des perfectionnements techniques que nous avons apportés dans:

1. la détermination *précise* et *exacte* du coefficient de contraste de la plaque.
2. la représentation de la courbe sensitométrique de la plaque photographique.
3. la mesure des noircissements de raies.

Nous avons pu établir que:

A) Pour les mélanges binaires de substances non associées, la relation théorique de proportionnalité entre le rapport d'intensités de deux raies et le rapport du nombre de môles est parfaitement vérifiée dans tout le domaine de concentration examiné; les écarts observés par HANLE et HEIDENREICH, GOUBEAU et THALER et DEBEFVE ne sont qu'apparents et doivent être attribués à des superpositions de raies et à des erreurs de sensitométrie.

B) Pour les mélanges binaires de substances donnant lieu à de fortes associations, le spectre du mélange n'est plus la superposition exacte du spectre des constituants; il peut apparaître des raies nouvelles; la relation de proportionnalité est vérifiée pour les paires de raies attribuées à des vibrations moléculaires de fonctions n'intervenant pas dans les associations; les raies dues à des vibrations de groupements

VOL 5 1952/

associés peuvent être fortement perturbées dans leurs intensités. Nous avons montré que l'étude de la variation des intensités de telles raies fournit une méthode physico-chimique intéressante d'investigation des phénomènes d'associations à l'état liquide.

C) Pour les mélanges ternaires, l'influence du troisième constituant sur le rapport d'intensité de certaines raies du mélange binaire paraît être négligeable.

Comme il existe une relation simple de proportionnalité entre le rapport d'intensités et le rapport des nombres de môles des constituants, il doit être possible d'utiliser les «coefficients de diffusion» relatifs pour l'analyse de mélanges plus complexes.

Du point de vue analytique, nous avons amélioré la précision des dosages; l'erreur moyenne absolue ne dépasse jamais 0,8% et est souvent inférieure au demi pourcent pour les mélanges de substances non associés; pour les mélanges associés, l'erreur moyenne maximum n'est que de 3%.

En terminant, je tiens à remercier Mr. le Professeur G. Duyckaerts qui m'a suggéré ce travail et qui a bien voulu en assumer la direction. Je remercie également Mr. le Professeur L. d'Or pour l'aide matérielle et l'intérêt accordés au cours de la réalisation de ce travail.

Qu'il me soit permis également d'exprimer ma profonde gratitude à la commission administrative du Patrimoine de l'Université de Liège dont l'aide matérielle m'a considérablement facilité la tâche.

VOL. 5 52/53

Summary

By technical improvements in the exact determination of the photographic plate contrast factors, the sensitometric calibration and the densitometry, the following observations have been established:

a) That for binary mixtures of non-associated compounds the theoretical proportionality between the intensity ratio of two lines and the molar ratio of the mixture has been confirmed over the range tested; deviations from this law observed by earlier workers have all been traced either to overlapping of lines or sensitometric errors.

b) For binary mixtures of strongly associated liquids, the spectrum of the mixture is not always exactly the sum of the spectra of the components; new lines may appear. The proportionality relationship is conserved by the lines, due to vibrations within the molecule of groups not involved in the association, while other groups give strongly perturbed radiations. The study of these perturbations may throw useful light on the nature of association linkages in liquids.

c) For ternary mixtures of alcohols, the influence of a third constituent on the intensity ratios of some of the lines of the first pair seems to be negligible.

Since the line intensity ratios are proportional to the molar ratios, it should be possible to make use of relative diffusion coefficients for the analysis of more complex mixtures.

Our work has improved the precision of the analytical determinations; the mean error does not exceed 0·8% and is often less than 0·5% for non-associated liquids; while for associated liquids the maximum error is only 3%.

Bibliographie

[1] Goubeau, J. et Thaler, L.; Beih. Zeits. Ver. Deutsch. Chem. 1941 (Nr. 41). [2] Rosenbaum, E. J., Martin, C. C. et Lauer, J. L.; Ind. Eng. Chem. 1946 **18** 736. [3] Stamm, R.; Ind. Eng. Chem. 1945 **17** 318. [4] van der Vet, A. P.; Thèse de Doctorat, Univ. d'Amsterdam 1942. [5] Debefve, A.; Thèse de Doctorat, Univ. de Liège, 1942. [6] Rank, D. H. *et coll.*; Anal. Chem. 1947 **19** 700. [7] Hanle, W. et Heidenreich, F.; Phys. Zeits. 1936 **37** 594. [8] Richards, C. M. et Nielsen, J. Rud; Anal. Chem. 1949 **21** 1035. [9] Michel, G.; Bull. Soc. Chim. Belg. 1949 **58** 395—402. [10] Traynard, Ph.; Bull. Soc. Chim. France 1944 **11** 562 et *ibid* 1945 **12** 981. [11] Joerges, M. et Nikuradse, A.; *Z. Naturforsch.* B 1950 **5** b 25. [12] Dadieu, A. et Kohlrausch, K. W. F.; Phys. Z. 1930 **31** 514. [13] Magat, M.; Trans. Faraday Soc. Discussion 1936 p. 114 et 206. [14] Cartwright, C. H.; Nature, Lond. 1935 **136** 181 et Phys. Rev. 1936 **49** 470. [15] Murty, G. V. N. L. et Seshadri, T. R.; Proc. Ind. Acad. Sci. 1941 **15** 154. [16] Coop, I. E.; Trans. Faraday Soc. 1937 **33** 583.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 238 to 250. Pergamon Press Ltd., London

A direct spectrographic method for the monitoring of air for minute amounts of beryllium and beryllium compounds

W. L. Churchill and A. H. C. P. Gillieson

Atomic Energy Research Establishment, Harwell

(Received 10 July 1952)

1. Introduction

1.1 General

The medical problem created by airborne dusts is one of paramount importance in many industries. A survey of the beryllium industry in America shows that beryllium and its compounds are of interest in this respect, since continued inhalation of such dust leads to the condition first described by Dr. Harriet Hardy as Berylliosis.

It is essential, therefore, in these industries, to afford workers adequate protection, and any means of protection must depend primarily upon ensuring that the amount of dust to which they are exposed is less than the recognised tolerance limits, in the case of beryllium, 2 γ per m^3 of air [2]. This raises the problem of analysis of the air, which, in view of the low tolerance limit is an acute one. Such a method must be rapid, easy to operate and accurate, with as short a time as possible between sampling and results.

The available methods for the determination of beryllium may be divided into two classes, chemical [3]–[11] and spectrographic [12], [13], [14]. Consideration of these methods leads to the conclusion that any rapid method for the determination of beryllium or its compounds in air must depend upon the spectrograph to obviate the necessity for difficult and time-consuming chemical operations.

The spectrographic methods quoted in the literature all depend in the first instance upon the separation of dust by drawing contaminated air through a filter. Subsequent treatment of the filter, followed by spectrographic examination of the precipitate, leads to interpretation of the spectrum result in an accurate estimate of the beryllium present. The time taken for such a determination is considerable whereas a method for the direct examination of air without the necessity for preliminary filtration would be advantageous.

A rapid mobile photographic analyser for minute amounts of lead in air was developed by Aughey [12]; while Koppius [13] described a method for the detection of lead in air with the aid of a Geiger-Müller counter, both employing spectrographic techniques. Since beryllium is spectrographically more sensitive than lead, similar treatment might be applicable to beryllium, and the present paper deals with the development of such a method for the determination of beryllium and its compounds in air.

1.2 Present work

The type of monitor developed for the spectrographic estimation of an element or compounds in the form of an aerosol, consists of four main parts:

(a) the means of passing a known volume of air through the spark;

(b) the spark chamber and source unit;

(c) the spectrograph;

(d) the means of detection and recording of the monochromated light from the spectrograph.

Chronologically the work was carried out in four stages, roughly corresponding to the spectrographs used:

(i) Preliminary work on both photographic and direct recording, using the *Baird Associates* 3-metre Grating Spectrograph for the former and the *Hilger* D222 Ultra-violet Monochromator for the latter.

(ii) Experimental mobile monitor using the U.V. Monochromator modified for photographic recording on 35 mm film.

(iii) Photoelectric recording using a *Hilger Littrow* Large Quartz Spectrograph, a valve voltmeter as amplifier and a *Honeywell-Brown* strip chart recorder.

(iv) Prototype mobile monitor with specially designed spectrograph amplifier feeding a chart recorder.

It will, however, be clearer to describe the development of each of the main parts of the monitor, rather than to follow the work through the four stages of its history.

VOL. 5 52/53

2. Apparatus

2.1 Air-flow mechanism

Except in the case of the final prototype mobile monitor the air was sucked through the spark by means of an Edwards Type 1 Vacuum Pump. Between the spark and the pump were (a) a filter consisting of a single No. 1 *Whatman* filter paper with an

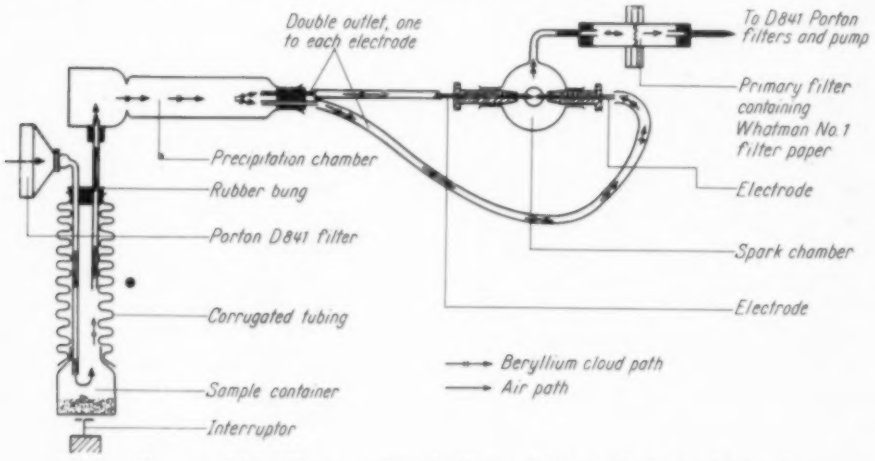


Fig. 1. Diagram of Beryllia aerosol production and its supply to spark chamber.

exposed diameter of 5.5 cm for the collection and estimation by normal methods of the total beryllia passed through the spark, (b) a unit consisting of two *Porton* D. 8·41 resin wool filters as a safety measure, and (c) a rotameter for measuring the air-flow.

For calibration purposes an apparatus was devised for artificially producing a beryllia aerosol and this is shown in Fig. 1. A glass bottle containing a finely powder d ample of beryllia (particles of less than 25 microns diameter) was suspended

by a length of corrugated rubber gas mask tubing from a rubber stopper through which passed two tubes, whose lower ends were a short distance above the surface of the beryllia sample. To the external end of one was attached initially a small cotton wool filter, and for the majority of the experiments a *Porton* D. 8·41 filter to remove dust from the incoming air. The other tube led into a horizontal precipitation chamber consisting of an absorption tower. From the outlet of this chamber either a single or a double flow of beryllia contaminated air could be fed.

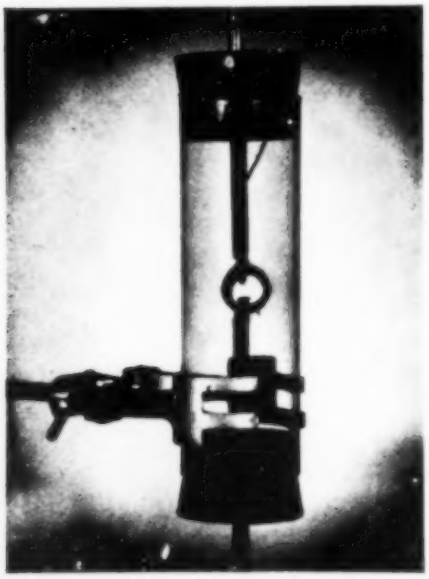


Fig. 2. Aughey spark chamber.

In the final prototype only a tube fitted with a nozzle served for the introduction of the air to the spark, and a *Hoover* blower as developed for the introduction of filtered air to armoured fighting vehicles, was used to draw the air over the spark. Between the spark chamber and the fan an adjustable leak served to adjust the airflow through the former. The outlet was fitted with a small cloth bag filter to trap the cloud of copper oxide particles produced by the spark.

2.2 Spark chamber and source unit

2.2.1 *Spark chamber*—For the early experiments the Aughey [12] spark chamber, Fig. 2, was used, but later a glass spherical spark chamber, Fig. 3, was made in which the aerosol was introduced through both copper electrodes which were hollow. In order to increase the light intensity the interior of this spark chamber was silvered to reflect as much as possible of the light through the quartz window.

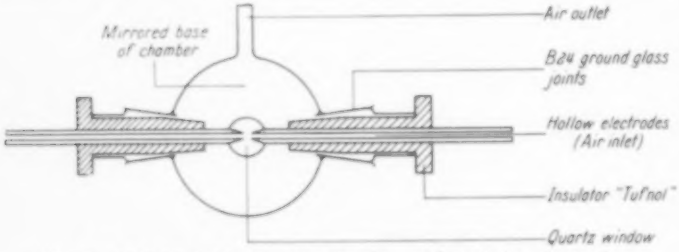


Fig. 3. Spherical glass spark chamber with tubular electrodes.

It was found with this second type of chamber that BeO apparently lodged in the bore of the electrodes and was not rapidly removed by the air stream.

The third type, a plastic cassette, Fig. 4, had been developed for other work and with the addition of an exit hole for the air stream below the solid electrodes, was used for a large number of the tests. It was finally discarded because the volume of the chamber proved unnecessarily large and the plastic did not stand up to the heat of the spark.

With the $\frac{1}{4}$ in. diameter copper electrodes shown in Fig. 4 about $\frac{3}{4}$ in. of the length of the electrodes were exposed in the chamber, and in a similar manner

VOL 5 1952/

to the hollow electrodes BeO was found to contaminate these portions and to be only very slowly removed by the air stream.

3·25 mm copper wire electrodes sleeved with quartz tubing to within $\frac{1}{8}$ in. of the sparking surfaces proved to clean up rapidly after exposure to the BeO aerosol.

In the light of the experience gained the final model of spark chamber, Fig. 5, was constructed in pyrex glass. The volume of the chamber was kept to a minimum and the air entry and exit tubes consisted of standard B 10 sockets. Only a small portion of the 3·25 mm copper electrodes entered the chamber and these portions

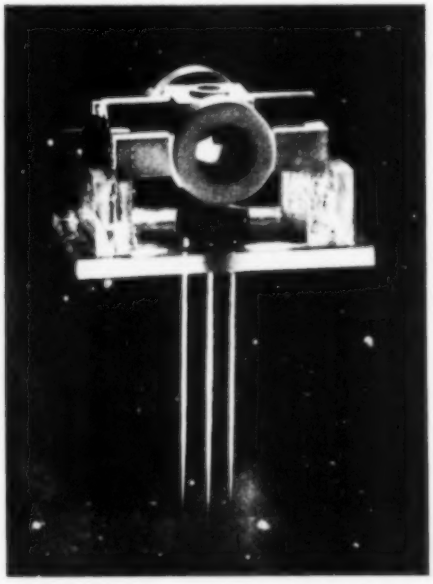


Fig. 4. Plastic cassette spark chamber.

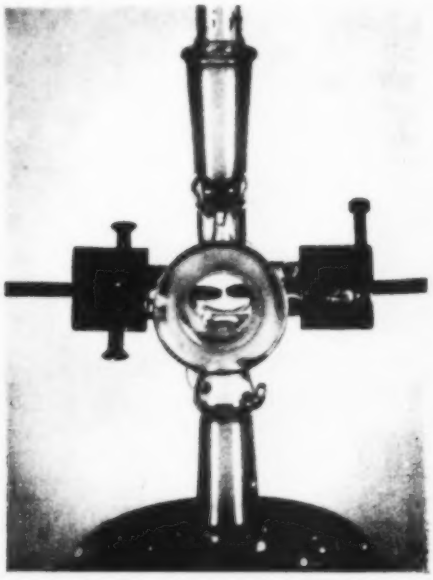


Fig. 5. Final experiment glass spark chamber.

were exposed to the full air flow. The front window was made of quartz and was held in place by lugs fused on the glass flange at the front end of the chamber.

The electrodes were passed through small pin vice chucks which, on screwing into the metal caps on the ends of the chamber side-arms, securely held the electrodes. Because of the heat generated by the spark and conducted down the electrodes to the end-caps, these latter could not be cemented to the glass, but were held in place by light springs fastened to lugs on the glass and on the end-caps.

Because of the high voltage (15 kv) fed to the electrodes the final model of the spark chamber was, for safety, enclosed in a small plastic ("Tufnol") box into which the polythene insulated high voltage leads were introduced and secured to terminals. From the terminals short lengths of flexible woven copper tape led to fixing screws on the end-caps.

2.2.2 *Electrode material*—Some consideration was given to the material for the electrodes, since it had to satisfy the following requirements:

(a) it should not burn away too rapidly; this excluded graphite;

(b) it should not produce spectral lines so close to the Be spark lines at 3130·416 and 3131·072 Å that its lines could not be resolved from those of the latter by the spectrograph used;

(c) it should be cheap and readily available.

Copper was the material which satisfied all these conditions and the high grade electrolytical quality was used.

2.2.3 *Source unit*—Initial experiments were carried out using the *A.R.L.-Dietert* "Multisource"—a controlled triggered spark source—capable of producing discharges from the very arc-like to the true spark type. It showed no advantages over the simple uncontrolled *Hilger* source unit and the latter with 0·005 mfd capacity and 0·03 mH inductance was used in the remainder of the work.

It was found necessary to feed the spark transformer through a 1 KVA "Variac" auto-transformer, which served as a filter to prevent the high frequency currents generated by the spark discharge from entering the mains and so reaching the photomultiplier H.T. unit and the amplifier.

In the final prototype mobile monitor the switching was arranged so that the spark circuit could not be closed unless the fan was operating. If the spark was run without the air-stream the interior of the spark chamber was rapidly fouled with sputtered copper oxide.

VOL
5
1952/

2.3 Spectrograph

2.3.1 *Hilger ultra-violet monochromator (D 222)*—Having ascertained that a Be spectrum was produced by passing BeO particles through the spark, the U.V. Monochromator fitted with a RCA 1 P 28 photomultiplier at the exit slit was employed to determine whether the Be lines could (a) be separated easily from neighbouring Cu lines and (b) would produce sufficient output from the multiplier to operate a recorder with a reasonably small amount of amplification.

The light beam obtained by passing a spark discharge between the hollow electrodes was optically dispersed by means of a Hilger Monochromator (Type D 222) so that the beryllium spark lines at 3130 Å fell on the exit slit.

The U.V. Monochromator is a relatively high aperture instrument with a quartz prism in the Wadsworth constant deviation mounting and concave mirrors taking the place of the more usual quartz lenses. By the use of these mirrors not only are transmission losses confined to the prism itself, but, since the mirrors are achromatic, there is no change of focus with wavelength.

The photomultiplier which had maximum sensitivity between 2300 Å and 6000 Å was fed from a Type 1007 Power Supply Unit and Potentiometer Unit. The dynode voltages were obtained from a resistance chain of nine 100000 Ω high grade resistors. A *Leeds-Northrup* Decade Galvanometer Shunt of 40000 Ω was connected between the last dynode and the anode, which last was at earth potential. The output of the shunt fed a Rubicon Micro-ammeter (0·00067 μamps per mm).

Currents of the order of 7·5 to 50 μamps were recorded using Be-tipped electrodes, and 0·002 μ-amp corresponded to a BeO concentration of 10 μg/m³.

2.3.2 *Hilger U.V. monochromator converted for photographic recording*—By removing the exit slit and its mount and replacing them by the 35 mm film camera supplied for use with the Cossor Model 339A Oscilloscope, a small quartz spectrograph was

contrived which could be mounted on a small trolley carrying the air-flow mechanism and spark source unit: the whole forming a mobile photographic monitor.

2.3.3 *Special grating spectrograph*—There was no commercially available spectrograph suitable for incorporation in the final mobile monitor, so an instrument was designed to make the best compromise between the following requirements:

(a) it should have as high a dispersion as possible;
(b) it should have as high an aperture as possible;
(c) it should be designed for direct recording;
(d) it should be as compact as possible.

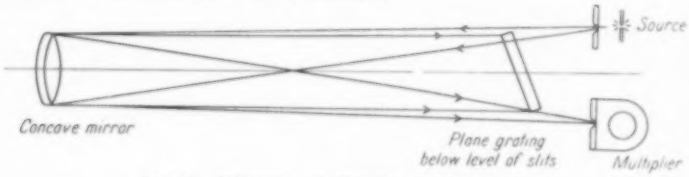


Fig. 6. Diagram of Monitor spectrograph.

A modification of the *Littrow* design which one of the authors (A. H. G.) saw in use for infra-red work by Dr. G. K. T. Conn at Sheffield University was chosen: a plane grating being substituted for the prism in use at Sheffield. A diagram of the resulting instrument is shown in Fig. 6 and photographs showing side and end views from Figs. 7 and 8.

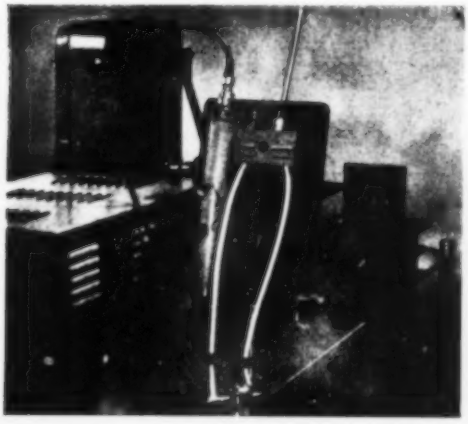


Fig. 7. Side view of Monitor spectrograph

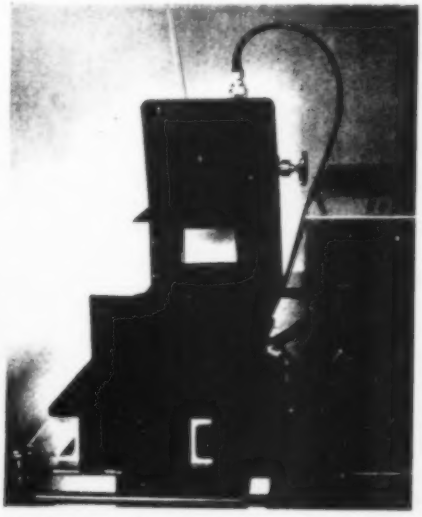


Fig. 8. End view of Monitor spectrograph.

The light from the spark fell on a fixed entrance slit which was at the focus of a concave mirror at the other end of the instrument, and a parallel beam of light was reflected back on to the plane grating mounted on a turntable almost underneath the slit face. The diffracted light from the grating was focussed by the concave mirror on to the exit slit behind which was the photomultiplier in its housing.

By the use of the concave mirror, the instrument was made achromatic, *i.e.* once accurately focussed for one wavelength, say in the visible for convenience, it would

be in focus for all other wavelengths. The focussing adjustments were thus made simple, and did not require to be made adjustable for different wavelengths as is the case with the normal *Littrow* design employing a lens in place of the mirror. A slight but unobjectionable amount of astigmatism was produced by the fact that the concave mirror was a spherical one, and that there was a small angle between the plane of the slits and the mirror centre and the plane of the grating and mirror centres.

The mirror and grating, which were front surface aluminised, were supplied by Messrs. *Hilger & Watts* and the latter was ruled on the Blythswood engine by N. P. L. Metrology Division.

The exit slit and the attached multiplier housing were capable of about $\frac{1}{4}$ in. of lateral adjustment for focussing adjustment in use, and the milled wheel and graduated circle of this adjustment are seen behind the multiplier housing in Fig. 8.

The major details of the instrument were as follows:

Concave mirror
Diam. 3 in. (76 mm)
Focal length $23\frac{1}{2}$ in. (59 cm)

Grating
Diam. $3\frac{1}{2}$ in. (89 mm)
Height of ruled area $2\frac{1}{4}$ in. (57 mm)
Width of ruled area $3\frac{1}{4}$ in. (83 mm)
Number of lines per inch 14 400 (570 per mm)

Slits
Height 0·4 in. (10 mm)
Width 0·06 mm

Dispersion of instrument (in 1st order) 30 mm/Å
Aperture of instrument *f*/7·9
Overall length $2\frac{1}{2}$ ft. (76 cm)
Overall height 14 in. (36 cm)
Overall width $9\frac{1}{2}$ in. (24 cm)

At greater cost a quartz prism can be substituted for the grating, and in subsequent models, it is possible that replica gratings could be employed in place of the directly ruled grating, thus effecting a reduction in cost.

2.4 Methods of detecting and recording

2.4.1 *Photographic film recording*—The 35 mm film used with the apparatus described in paragraph 2.3.2 used was *Kodak* 55 and the exposure time was 20 min. This latter corresponded to the time taken for 1 m³ of air to be drawn through the spark chamber at 2·7 times the normal breathing rate. The film was developed for 3 min in Bragg Laboratory Developer diluted 1:1, washed, fixed for 4 min in Acid "Hypo" and washed.

Although this photographic film method of recording was tested alongside a normal filter sampler near a furnace used for the manufacture of beryllia ware and proved to be practicable, it suffered from the following disadvantages:

(a) it was not instantaneous and continuously observable;

(b) it involved the complication of development and comparison of the film with standards, requiring relatively highly skilled personnel for its execution, not to mention provision of dark room facilities;

VOL 5 1952/

(c) no spectrographic film is manufactured in Great Britain and supplies of suitable material would have to be obtained from the U.S.A.

In view of these disadvantages this method of recording was not further developed.

2.4.2 *Initial intermediate photo-electric recording system*—Employing a *Hilger Littrow* Large Quartz Spectrograph fitted with an exit slit and photomultiplier along with the Type 1007 Power Supply and Potentiometer Units the major part of the development was carried out. Initially a modified Electrometer Unit 1 (E.P./V 6/3) was used as amplifier and a *Honeywell-Brown* strip-chart instrument, modified to have a response time of 4 sec served as recorder. Entrance and exit slit widths of 0·06 mm were used.

The resulting trace on the chart was very "spiky" and it was decided even at the expense of some loss of sensitivity that the time constant of the multiplier output should be increased in order to produce a smoother trace on the chart. After some experiment a time constant of 20 sec was chosen as optimum. The loss of sensitivity was not marked since, although the multiplier-amplifier response was slowed, the recorder could now better follow the current fluctuations. Furthermore, since the multiplier was being run at only 660 v instead of its normal 950 v, it was felt that with an amplifier designed specially for the work the increase of multiplier sensitivity allowed by increase of its operating voltage to the normal, would more than compensate for the loss introduced by the increase in the output time constant.

2.4.3. *Final photo-electric recording system*—The dark current of the multiplier was found to remain virtually constant and to be of the order of 10^{-7}amp. The current contribution caused by the "background" of the clean Cu spark was observed to be approximately the same amount and to stay also virtually constant.

On changing to the specially designed combined amplifier and multiplier power supply unit, a different type of recorder was utilised. The reason for this was twofold: (a) although the *Honeywell-Brown* is an excellent instrument it is both expensive and bulky, and a cheaper lighter instrument would be more suitable for a mobile monitor, (b) it is a strip chart recorder and, therefore, only a small portion of the record is visible at once. The much simpler, cheaper, lighter and less bulky Bristol Pyromaster Potentiometer Model 440M Circular Chart Recorder was, therefore, substituted and can be seen in Fig. 9 in place on the final Mobile Monitor.

The chart revolves once per 24 hrs and is easily and simply removed and replaced. The whole of the record is visible at once, and should the record be allowed to run over the 24 hr period no damage apart from confusion of records occurs.

The strip chart recorder requires more constant attention and the pen can become damaged if the chart is not replaced at the appropriate time.

A further advantage of the circular chart recorder is the fact pointed out by Mr. Busbridge of Health Physics Division that a small planimeter can be fixed near the pen and connected to a cyclometer fixed behind the pen drive axle. The spindle of the planimeter is at right angles to the pen, and in operation rotates a greater number of times per revolution of the chart if the pen is at the periphery of the chart than if it is at the centre. Thus by a very simple mechanical integration the area under the trace, *i.e.* the total amount of BeO in any period, can be determined.

The special amplifier was designed and constructed by Messrs. D. E. Brown and F. C. Pryce of the Electronics Division. In addition to compactness and

simplicity provision was made for "backing-off" the multiplier dark current and optical background current so that a portion of the available chart width would not be wasted by recording them. In operation it proved very satisfactory and an improvement over the Electrometer Unit for the purpose in hand. Due to the introduction of the "backing-off" device, it was possible to increase the multiplier voltage to 900 v and take advantage thereby of the much increased multiplier amplification.

2.5 Prototype mobile monitor

All the major parts of the final monitor have been described; the airflow mechanism in 2.1, the spark chamber in 2.2.1, the source unit in 2.2.3, the spectrograph in 2.3.3 and the amplifier and recorder in 2.4.2.

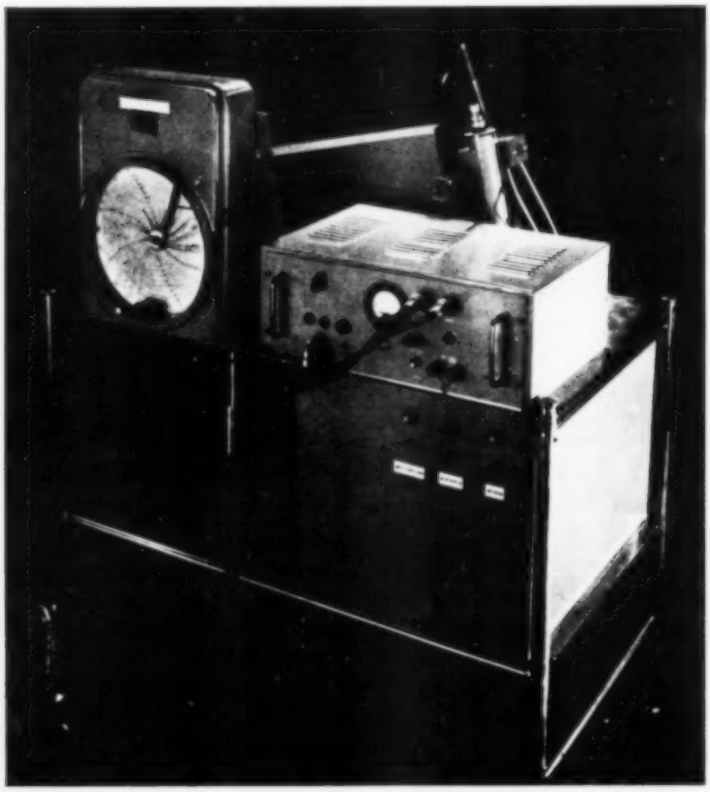


Fig. 9. Prototype mobile beryllium monitor.

These parts were mounted on a hospital trolley and the resulting prototype mobile monitor is shown in Fig. 9. The monitor measured 3½ ft long, 2¼ ft wide and 4½ ft high and weighed 200 lbs. By constructing a specially designed trolley, greater neatness, compactness and lightness will be achieved in a second model of the monitor to be built.

In use the trolley was wheeled up so that one end, bearing the intake nozzle, was in or near the area to be monitored. The intake nozzle normally terminated at

VOL
5
1952/

about the average height of the human mouth from the ground, and its intake end was above the edge of the end of the trolley. It was possible to remove the straight portion of the nozzle and substitute for it a length of vacuum-cleaner hose, so that sampling could take place at heights greater or less than the normal. The introduction of the hose slowed the rate of air intake and could distort the record on this account and also due to settling out of the BeO dust in the hose. For exact results the monitor should be calibrated both with the straight intake nozzle and with the hose.

3. Experimental results

3.1 Initial experiments

Preliminary work (of 1.2) had shown that:

1. Beryllium lines were produced by passing beryllia particles through a spark.

2. Introduction of the contaminated air stream through hollow electrodes presented no advantages over passing the air through the spark gap between solid electrodes.

3. Copper was a suitable material for the electrodes; it did not burn away too quickly and its lines were easily separable from the beryllium spark lines.

4. The triggered discharge type of source unit (*e.g.* A.R.L. "Multisource") showed no advantages over the simple *Hilger* spark unit.

5. Ten micrograms of beryllium per cubic metre produced a photo-multiplier anode current of 0·002 μamp.

The majority of the subsequent work was concerned with the design of the spark chamber and of the amplifier and recording system (of 2.2.1, 2.4.2, and 2.4.3).

Fig. 10 shows a typical chart record obtained before the introduction of the "backing-off" device to the amplifier, at a multiplier voltage of 900 v, and with multiplier output time constant of 20 sec. The BeO "spike" corresponds to about 20 μg of Be.

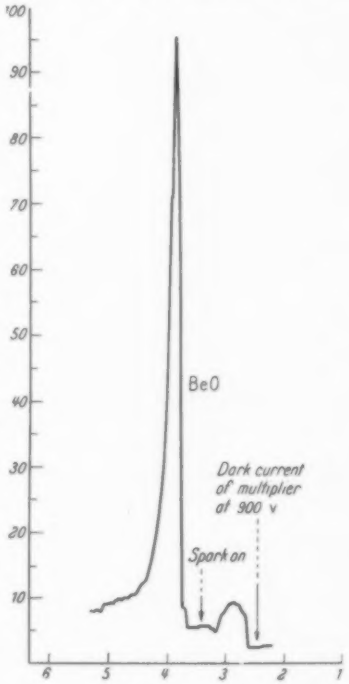


Fig. 10. Typical chart record.

3.2 Results with prototype mobile monitor

This monitor was tested alongside the normal filter sampler in the same place and manner as the photographic monitor (*c.f.* 2.4.1). The intakes of the filter sampleand of the mobile monitor were placed close together so that they were sampling as nearly as possible from the same point in front of the furnace, which had its protective front removed in order to produce measurable beryllia air contamination.

The areas under the chart trace corresponding to the hourly filter samples, were measured in arbitrary units, so that their sum was numerically equal to the total amount of Be, expressed in micrograms, collected by the filter sampler. A previous check with filter papers placed in the air line after the spark chamber of the

mobile monitor had shown that the total amount of Be collected by the monitor was three-quarters of that collected by the normal sampler. It will be seen from the graph in Fig. 11 that the two methods of monitoring follow one another reasonably closely, although the spectrographic monitor has a certain hold-up after the high peak figure. This would, in practice, result in a slight extension of the true period of toxic hazard after an occurrence in which the tolerance had been much exceeded, but is an error in the right direction so far as the safety of operatives is concerned. Had the intake of beryllia been uniform and at the tolerance level of 2 μg per m³, the recorder pen would have remained at one-tenth full-scale deflection.

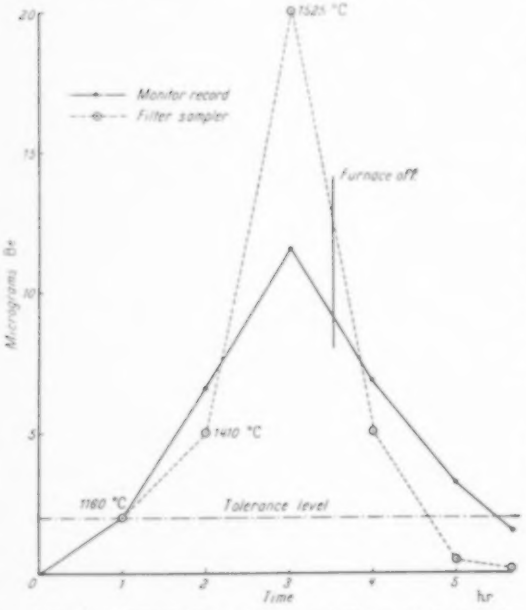


Fig. 11. Comparison of integrated monitor record with filter sampler results.

3.5 Possible interfering elements

Study of the M.I.T. Tables of Spectrographic Lines [15] showed that only two common elements were likely to interfere with this method of detection of beryllium. These were mercury, which has a fairly strong arc line (100) at 3131·833 Å and iron which has a weak spark line (4) at 3130·567 Å.

Mercury vapour in amounts sufficient to cause interference is very unlikely to occur under circumstances where beryllium was being worked with, and even if it did, would of itself present a serious toxic hazard.

By virtue of this near coincidence with the mercury line a very convenient method of alignment of the spectrograph presents it self. Instead of employing the somewhat hazardous operation of running a spark between beryllium electrodes as was done in the initial experiments, it is sufficient to effect alignment with a quartz envelope mercury vapour lamp, *e.g.* a B.T.H. 80 w "Mercra" lamp with the outer jacket cracked off, and then to move the adjustable exit slit the previously determined distance to bring the beryllium line into alignment.

To determine the extent of interference from iron, the instrument was run with iron in place of copper electrodes, and no record was obtained above the normal background level. Since iron is so common a constituent of dusts, particularly factory dusts, interference by iron would have effectively nullified the practicability of using this method of monitoring.

4. Discussion

4.1 General

The present work represents a considerable advance on the existing filter pad methods of detection and estimation, not only from a scientific standpoint but also from a psychological. Factory operatives exposed to beryllium aerosol hazards

VOL 5 1952/

are not reassured by safety monitoring methods which cannot produce a result within 2 days, whereas by this new method of direct recording the extent of the hazard is immediately and constantly observable by the operatives.

4.2 Further developments and applications

It is possible as an additional or alternative method of recording to integrate the backed-off multiplier output over a chosen period corresponding, say, to the passage of a cubic metre through the spark chamber, and obtain a permanent record expressed in the same form as the tolerance figure.

Integration can be done mechanically, electronically or by a combination of these two methods.

The planimeter wheel attached to the pen arm and operating on a circular chart (*c.f.*2.4.2) is one of the simplest means of mechanical integration, and at least two integrators for attachment to recorders are commercially available.

The "backed-off" multiplier output has been made to charge a small condenser to a pre-determined level, when it automatically discharged and in so doing operated a recording counting meter, which automatically returned to zero after a chosen time. This method again can produce a record in the same form as the tolerance.

Table 1

	Element	*Monitoring line wavelength A*	*Estimated relative sensitivity*
1.	Be	3130·1 3131·1	1
2.	Si	2881	50
3.	Pb	4057·8	25
4.	Zr	3392	50
5.	V	3093·1	25
6.	Cr	2835	25
7.	Cd	3466	400
8.	Tl	5350	40
9.	Ge	3039	—
10.	Sb	3232·5	60
11.	Al	3961	25
12.	B	2497	50
13.	Mn	2576	10

It will have become clear that this type of recording could be applied to other elements presenting toxic aerosol hazards, and a list of these elements in the order in which the authors understand they present a toxic hazard, is given in Table 1 along with suggested lines suitable for monitoring.

Tests carried out on the response of an experimental quartz-enveloped Geiger-Müller counter to ultra-violet light had convinced the authors that this type of G.M. counter would be inferior to a quartz-enveloped photomultiplier. The stability of the G.M. counter was much inferior to that of a normal photomultiplier, and this probably explains why no further developments of the KOPPIUS [13] apparatus for the estimation of lead in air, have appeared.

5. Acknowledgements

The authors wish to express their thanks to the following for assistance in this project: to Messrs. R. KANDIAH, D. E. BROWN and F. D. PRYCE; to members of the Engineering Division, Drawing Office and Workshops Section and particularly to the research mechanics of the Chemistry Divisional Workshop; to Mr. H. J. MORRIS; to Messrs. R. O. R. BROOKES and A. HOLMES and Miss P. M. HARRIS, for calibration analyses and to Mr. R. F. WALKER, for tests with the beryllia ware firing furnace. The authors also have to thank the Director of the Establishment for permission to publish this work.

Summary

The development of a direct spectrographic method for determination of contamination of air by particles of beryllium or its compounds is described. The air under examination is sucked by an Edwards Type 1 Vacuum Pump, through a spark between copper electrodes in a specially designed glass spark chamber and the light from the spark passes through a compact reflection grating monochromator designed for the purpose. For the estimation of beryllium, the light from the Be spark line at 3130·416 Å passes through the exit slit on to a photomultiplier (RCA IP 28 or Mazda 27 M 3) and the amplified photomultiplier current operates a chart recorder. The spark is fed by a standard *Hilger* spark unit and the whole apparatus is mounted on a small trolley to form a mobile monitor. The limit of detection corresponds to about 0·5 μg Be per m^3 and the instrument has a range, at maximum sensitivity, up to 20 μg per m^3. Of the two possible interferences from common elements, iron has been shown to be ineffective and mercury interference can be eliminated by accurate setting on the lower wavelength beryllium line. Methods of integration of the record, which are being developed, are described.

References

[1] Hardy, H. L. and Tabershaw, I. R.: Ind. Hyg. and Toxicology 1946 **28** 197. [2] U.S.A.E.C.: Recommendation for control of beryllium hazards, 30 March 1950. [3] Underwood, A. L. and Neuman, W. F.; Anal. Chem. 1949 **21** 1348. [4] Cucci, M. W., Neuman, W. F. and Mulryan, B. J.; Anal. Chem. 1949 **21** 1358. [5] Seguin, M. and Gramme, L.; Bull Soc. Chim. 1950 375. [6] Klemperer, F. W. and Martin, A. P.; Anal. Chem. 1950 **22** 828. [7] Kosel, G. E. and Neuman, W. F.; Anal. Chem. 1950 **22** 936. [8] Cholak, J. and Hubbard, D. M.; Anal. Chem. 1948 **20** 73 and 970. [9] Steadman, L. T.; A.E.C.D. 1957 (1948). [10] Barnes, E. C., Piros, W. E., Bryson, T. C. and Weiner, G. W.: Anal. Chem. 1949 **21** 1281. [11] Bachelder, M. C.; Anal. Chem. 1949 **21** 1366. [12] Aughey, H.: J. Opt. Soc. Amer. 1949 **39** 292. [13] Koppius, O. G.; J. Opt. Soc. Amer. 1949 **39** 294. [14] Peterson, G. E., Welford, G. A. and Harley, J. H.; Anal. Chem. 1950 **22** 1197. [15] M.I.T. Wavelength Tables; Chapman and Hall, London 1939.

VOL
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 251. Pergamon Press Ltd., London

Einfluß des Abbildungsmaßstabs für den Spalt auf das gemessene Intensitätsverhältnis von Spektrallinien

A. STETTER

(Mitteilung aus dem Staatl. Materialprüfungsamt Dortmund)

Summary—Owing to the variable magnification on the plate of the entrance slit by the prism, which is a function of the angular deviation, any photometric intensity measurements used to determine spectral source temperatures require a correction factor. This is plotted for a three-prism spectrograph, and the magnitude of the error introduced is indicated.

Bei Versuchen, die Temperatur im Dauerbogen und im Niederspannungsfunken aus dem Intensitätsverhältnis zweier Linien desselben Elementes zu bestimmen, trat eine auffällige systematische Abhängigkeit der berechneten Temperaturwerte vom Abstand der Linien im Spektrum auf: je weiter die Linien auseinander lagen, um so kleiner war die errechnete Temperatur.

Schließlich ergab sich als Ursache eine zwar bekannte, aber wenig beachtete Tatsache, die auch in der uns zur Verfügung stehenden Literatur im Zusammenhang mit Temperaturmessungen dieser Art nirgendwo erwähnt ist: Es war nämlich nicht beachtet worden, daß die Spaltbreite (nicht auch die Spaltlänge!) durch ein Prisma in verschiedenem Maßstab abgebildet wird, je nach dem Winkel, unter dem das abbildende Strahlenbündel das Prisma verläßt. Ist s die Spaltbreite und s_{eff} die effektive Breite des Spaltbildes, so ist der Abbildungsmaßstab β für den Spalt in der Breitenrichtung $\beta = s_{eff}/s$. β ändert sich bei einem Prisma stetig und monoton von 0 bei streifendem Eintritt bis unendlich bei streifendem Austritt des Strahlenbündels. Im Minimum der Ablenkung ist $\beta = 1$. (Ein bekanntes Vorlesungsexperiment zeigt, daß man mit Hilfe zweier gekreuzter Prismen ein vergrößerndes oder verkleinerndes Fernrohr ohne Verwendung von Linsen herstellen kann.) Die Veränderung des Abbildungsmaßstabes mit dem Ort im Spektrum bedeutet auch eine Änderung der Bestrahlungsstärke auf der photographischen Platte. Aus diesem Grunde sind die photographisch gemessenen Intensitätsverhältnisse falsch und müssen korrigiert werden. In der Abbildung ist der Korrekturfaktor in relativem Maße für einen Zeiß-Drei-Prismen-Spektrographen mit 27 cm Kamerabrennweite dargestellt. Die Kurve wurde gewonnen, indem Spektren mit scharfen Linien photometrisch registriert und die Breite der Linien ausgemessen wurde. Die Spaltbreite selbst betrug 0,1 mm. Als effektive Linienbreite wurde der Abstand der beiden Stellen in der Linie definiert, an denen das Elektrometer des Registrierphotometers die Hälfte des maximalen Ausschlags anzeigte. Berücksichtigt wurden nur Linien mit annähernd gleichen Schwärzungen, also Linien mit gleichen Konturen. Diese so gemessenen Linienbreiten sind den effektiven Spaltbildbreiten proportional.

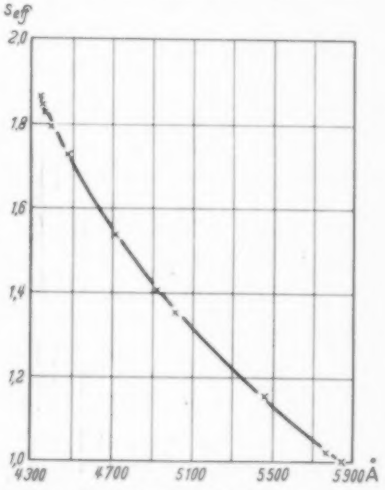


Abb. 1. Die relative Spaltbildbreite s_{eff} in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Wurde die Abhängigkeit der Spaltbildbreite von der Wellenlänge bei der Berechnung des Intensitätsverhältnisses zweier Linien nicht berücksichtigt, so waren bei weit auseinanderliegenden Linien die Fehler im berechneten Temperaturwert groß. Sie betrugen z. B. in der benutzten Versuchsanordnung bei 6000° K Bogentemperatur für die Berechnung aus der Mg I-Linienkombination 5528/5167 Å: —270° und für 5528/4352 Å: —1750°.

Organisation of Spectrochemistry in Germany

Spectrochemical work in Germany has been severely hindered by war and post war conditions. Its reorganisation in recent years has reached thus far:

1st stage: Laboratories in industry and in universities using spectroscopy as an analytical tool or doing research work in the field of applied spectroscopy, in particular of spectrochemistry.

2nd stage: Cooperation of laboratories with similar interests in committees or subcommittees of scientific or technical associations. These committees are dealing with special problems, such as the spectrochemical analysis of alloy steel, of ores and so on.

3rd stage: All these single spectrochemists, laboratories and committees are linked by the "Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie" ("Central Committee for Spectrochemistry and Applied Spectroscopy"). This is a rather loose association, the main task of which is to spread general information on important events, and to gather its members for a general congress once a year. *This "Zentralausschuß" will keep in touch with foreign associations for spectrochemistry.* The chairman is Prof. W. Seith, (21a) Münster i. Westf., Institut für physikalische Chemie der Universität.

4th stage: Spectrochemistry in Germany needs encouragement and financial support. To provide both, some industries and governmental boards have recently founded a "Gesellschaft zur Förderung der Spektrochemie und angewandten Spektroskopie e. V." ("Society for Promoting Spectrochemistry and Applied Spectroscopy"). President of this society is Dr. H. Krueger. Dr. Krueger is also President of the Fachverband Kohlechemie (Association for Coal Chemistry).

5th stage: The first action of this society was the foundation of the "Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie" ("Institute for Spectrochemistry and Applied Spectroscopy"). Dr. H. Kaiser was appointed its director

An advisory board of scientists will guarantee close cooperation with universities and research laboratories in industry.

The tasks of this Institute are research work on principles, methods and instruments, and also lectures and training for scientists and laboratory personnel.

The Institute will be located at (21b) Dortmund, Marsbruchstr. 186 amid the many different industries of the Ruhr; the building is under construction, scientific staff and modern equipment are being gathered. It is hoped that work can be started during this summer.

H. Kaiser

ERRATUM

In the paper entitled "A new electrode holder for running a carbon arc in an inert atmosphere" by G. W. J. Kingsbury and R. B. Temple, which was published in Vol. IV of this journal on pages 473–475, the following corrections should be made:

1. In the caption to Fig. 2, the second sentence should read: "Numbers at the side are weights used in micrograms."

2. The word "less" should be inserted before "complex" in the second sentence of the Note added in Proof which appears at the end of the paper, so that it should now read: "While Owen's cell may be slightly more efficient than the one described here, the latter is less complex and more rugged and contains no expensive optically flat window."

VOL 5 1952/

Book reviews

AHRENS, L. H.; **Wavelength Tables of Sensitive Lines.** Addison-Wesley Press, Cambridge, Mass., 1951. 86 pp., $3.00 (24/–).

This collection of tables is in fact a series of extracts from the M.I.T. Wavelength Tables of G. R. HARRISON (Wiley, New York 1939). Dr. AHRENS has picked out those portions within approximately 0,5 Å of the 2 to 5 most sensitive lines of the 68 elements treated. One surprising omission is selenium, in view of its appreciable sensitivity in certain arc (and porous cup solution spark) techniques. A number of corrections to the M.I.T. tables are given, and the information on the rare earths is amplified by the inclusion of the findings of SMITH and WIGGINS (Analyst 1949 **74** 95).

The bulk of the matter in this book appeared as an appendix to the same author's "Spectrochemical Analysis" (Addison-Wesley Press, 1950) but is of much more practical value in its present form. A table of detection-limit concentrations in the D. C. arc is included, although, as Dr. AHRENS points out, these values cannot be regarded as more than indications of the sensitivities to be expected, and different laboratories may find some of the values too high and others too low.

For a detailed examination of a complex spectrum a more comprehensive set of tables will be necessary' if only because of the variation of the relative intensities of different lines under different excitation conditions, but for quick reference or where HARRISON is not readily available this book will serve a very useful purpose. The inclusion of an index of sensitive lines arranged in order of wavelength might increase its value in certain circumstances.

R. L. MITCHELL

VOL. 5 52/53

FÖRSTER, T.; **Fluoreszenz organischer Verbindungen.** Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen. 312 Seiten. Mit 81 Abbildungen. Brosch. DM 29,50, Ganzleinen DM 32,50.

Bei der wachsenden Bedeutung, die die Fluoreszenz für die Erforschung der chemischen Struktur organischer Verbindungen und als vielseitiges, äußerst wertvolles analytisches Hilfsmittel bekommen hat, kann das Erscheinen dieser Monographie nur lebhaft begrüßt werden. Sie gibt dem wissenschaftlich interessierten Physiker und Chemiker einen ausgezeichneten Überblick über den gesamten Fragenkomplex und ist auch für den Spezialisten durch ein nahezu vollständiges Literaturverzeichnis von großem Wert.

Nach einem einleitenden Kapitel über Grundbegriffe und Definitionen (s. aber auch z. B. §8) wird in drei folgenden Kapiteln in sehr rationeller Weise eine Zusammenfassung der wesentlichen experimentellen und theoretischen Grundlagen gegeben. Insbesondere findet sich dort die moderne physikalische Valenztheorie, die Theorie der Absorptions- und Emissionsvorgänge, der zwischenmolekularen Energieübertragung sowie der strahlungslosen Prozesse, ohne deren Kenntnis ein wirkliches Eindringen in die komplexe Materie und die Deutung der Fluoreszenzerscheinungen aussichtslos wäre. Den eigentlichen Hauptteil des Buches bilden die Kapitel V bis XI, in denen der Zusammenhang der Fluoreszenz mit der chemischen Konstitution, die spektrale Verteilung, die Fluoreszenzausbeute, Abklingdauer und Polarisationseffekte sowie die verschiedenen Mechanismen der Fluoreszenzlöschung behandelt werden. In einem abschließenden Kapitel findet auch die mit der Fluoreszenz aufs engste zusammenhängende — vom Verfasser auch nur formal unterschiedene — Phosphoreszenz Berücksichtigung.

Die Darstellung ist sehr klar und gut verständlich. Die übersichtliche Gliederung des Stoffes, z. B. auch die Trennung von Erfahrungstatsachen und deren Deutung in den einzelnen Kapiteln, ist als Vorzug zu nennen und macht das Buch auch für den nur an speziellen Fragen Interessierten empfehlenswert. Die Theorie wird soweit wie möglich immer aus den klassischen Atom- bzw. Molekülvorstellungen zu der in vielen Fällen allein zum Verständnis führenden Behandlung durch die Quantenmechanik entwickelt. Der Schwerpunkt der Darstellung liegt dabei stets auf den qualitativen Überlegungen, die zu den Rechnungsansätzen führen, Rechnungen selbst sind nahezu unterdrückt und nur ihre Ergebnisse diskutiert. Der Name des Verfassers bietet im übrigen Gewähr, daß dieser heterogene Gegenstand seine dem derzeitigen Stand von Experiment und Theorie entsprechende Behandlung erfahren hat.

M. NORDMEYER

REPORTS OF MEETINGS

FRANCE

Communications faites lors du XV. Congres du G.A.M.S. tenu a Paris, les 18–19 et 20 Juni 1952

Les séances de travail ont été présidées

le 18 Juin, par M. le Professeur LUCAS, Directeur de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie de *Paris*,

le 19 Juin, par M. ABRIBAT, Directeur du Laboratoire de Recherches de la Société Fraçaise *Kodak-Pathe*,

le 20 Juin, par M. PENNAJAVA, Chef du Laboratoire de l'Institut Expérimental des Chemins de Fer Italiens à *Rome*.

Liste des communications

1. Spectroscopie et radioscopie atomique et moléculaire par M. le Professeur FREYMANN de l'Université de Rennes.

2. Analyse calorimétrique spectrophotométrique par M. le Pharmacien chimiste en chef JEAN du Service Technique des Constructions et Armes Navales.

3. Spectrochronographe à transformateur d'images par Monsieur FÜNFER, du Laboratoire de Recherches de Saint-Louis (Ht-Rhin).

4. Influence de l'état physico chimique sur le dosage du carbone dans les fontes commerciales, par MM. LOPEZ de AZCONA et ALVAREZ, du Conseil Supérieur de Recherches Scientifiques de Madrid.

5. Le dosage spectrographique du cuivre dans les métaux légers par M. ORSAG, chef de Laboratoire aux Ets. Pechiney.

6. Caractéristiques de fonctionnement d'une lampe à cathode creuse à refroidissement par eau, par M. le Professeur ROIG et M. BECART de la Faculté des Sciences de Lille.

7. Quelques applications analytiques de la spectrométrie d'absorption infra-rouge dans le cadre d'un laboratoire industriel, par M. MONTIGNY, des Houillières du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais.

8. Une méthode photographique rapide de détermination de la température des flammes par des raies spectrales renversées par MM. G. H. YOUNG et P. A. TYLER, Ministry of Supply.

9. Le quantomètre RAMAN et une application analytique importante par M. WILLIAM H. BARRY, Ets. *A.R.L.*

10. Analyseurs photoélectriques à lumière modulée pour le dosage de gaz dans le contrôle industriel par MM. CHERRIER VEROT et WAGNER, de la Manufacture de St. Gobain.

11. Spectres optiques d'émission en fonction des transformations dans le diagramme Fer-Carbone (aciers) par M. CAMUNAS de l'Institut de'Optique de *Madrid*.

12. Utilisation des cathodes creuses dans l'analyse spectrographique par Monsieur GILLIESON, Ministry of Supply.

13. Analyse photométrique rapide des aciers par MM. PIPER et HAGEDORN, des Aciéries de Volklingen (Sarre).

14. Dosages spectrographiques du thallium dans les matériaux biologiques, par M. le Professeur TRUHAUT de la Faculté de Pharmacie de Paris.

15. Dosages spectrographiques de traces métalliques en milieu complexe, par M. SOULET, de la Faculté de Pharmacie de Paris.

16. Communication sur un spectrographe à infra-rouge par M. BEAUDOUIN des Ets. *Turck*.

17. Sur l'analyse qualitative avec le spectre de flamme par MM. CARLO MUSSA et IRALDI VERCELLI de la Société Montecatini (Milano).

18. La technique spectrographique et son rôle dans la fonderie par M. W. J. PRICE, The British Cast Iron Research Association.

19. Récents perfectionnements aux sources en vue d'applications nouvelles, par M. DURR, Electronique Scientifique et Industrielle.

VOL
5
1952/

U.S.A.

During 5–7 March the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Spectroscopy was held in Pittsburgh. Among the communications to the conference the following titles are selected to indicate the range of spectroscopic subjects dealt with. There is no Conference report, and publication of the papers takes place through journals, in the usual way.

Spectro-Isotopy: a new field of spectroscopic endeavour. J. R. McNally Jr. (Oak Ridge National Laboratory).

A mass spectrometer and digital computer combination for automatic analysis. W. S. Young *et al.* (The Atlantic Refining Company).

Some fundamental aspects of sepctrochemical processes encountered in determining major constituents. Lester W. Strock (Sylvania Electrical Products).

An analysis of photographic emulsion calibration using a step sector. J. Sherman and Morris Slavin (Philadelphia Naval Shipyard).

Effect of argon and argon-helium mixtures on the D.C. arc. S. J. Adelstein and B. L. Vallee (Massachusetts Institute of Technology).

The direct-reading analysis of steel-making slags. M. F. Hasler and F. Barley Jr. (Applied Research Laboratories, California).

Spectrochemical determination of minor constituents of stainless steel. Charles H. Corliss and Bourdon F. Scribner (National Bureau of Standards).

Efficacy of low inductance A.C. spark techniques for aluminium alloys. J. T. Rozsa and L. E. Zeeb (National Spectrographic Laboratories).

A pellet method using silver powder for the spectrochemical analysis of low-alloy steel E. H. S. van Someren (Murex Welding Processes Ltd, London).

Analytical applications of fluorescent spectra of aqueuous solutions of the rare earths V. A. Fassel, R. H. Heidel and F. Huke (Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State).

Quantitative spectrochemical analysis of rare-earth mixtures. J. A. Norris and C. E. Pepper (Oak Ridge National Laboratory).

The determination of xenon in krypton. J. Allen Wheat and Roy L. Williams (Air Reduction Company).

The determination of the mineral constituents of rocks by infrared spectroscopy J. M. Hunt and D. S. Turner (Carter Oil Company).

The infrared spectra of evaporated films. J. E. Tyler and S. A. Ehrhardt (Interchemical Corporation).

A rapid and highly accurate method for the analysis in synthetic gas. G. L. Bathauer and A. Haggerty (Pittsburgh Consolidated Coal Company).

The indexing and sorting by IBM equipment of infrared, ultraviolet, mass and other standard data. L. E. Kuentzel (Wyandotte Chemical Corporation)

Infrared spectral differentiation between paraffin, cyclopentyl, and cyclohexyl structural groups by S. A. Francis (Texas Company).

Ultraviolet spectrophotometric determination of cobalt. G. Telep and D. F. Boltz (Wayne University).

There was also an exhibition of apparatus from about two dozen sources, and a large number of papers dealing with apparatus, and with other aspects of analytical chemistry, which have not been listed above.

American Association of Spectrographers (Chicago Chapter)

A symposium on "Instrumental Methods of Analysis in the Non-Ferrous Industry" was held on May 13, 1952 in Chicago under sponsorship of the Chicago Chapter of the American Association of Spectrographers. The following papers were presented at the meeting.

1. Quantometric analysis of zinc-base alloys. M. F. Hasler and B. R. Boyd (Applied Research Laboratories).

2. Spectrographic analysis of lead and lead alloys storage battery metal. I. J. Bubes and M. B. Seiler (Goldsmith Brothers Smelting and Refining Co.).

3. Spectrographic analysis of precious metals. I. J. Bubes (Goldsmith Brothers Smelting and Refining Co.).

4. A correlation of entrance optics with the analytical accuracy in the direct reading spectrometer. J. H. JURMAIN, G. WRIGHT, and S. H. WALTER (Baird Associates).

5. Direct reading method for the analysis of aluminium and its alloys. R. RAISIG, and C. J. TLAPA (Apex Smelting Co.).

6. Spectrographic analysis of aluminium alloys by means of low inductance A.C. spark techniques. J. T. ROZSA and L. E. ZEEB (National Spectrographic Laboratories).

7. Spectrographic analysis of type metal by the point to plane technique. E. J. DUNN Jr. (National Lead Co.).

8. Analysis of aluminium and bronze alloys by X-ray fluorescence. J. SHERMAN (Philadelphia Naval Yard).

9. Spectrographic analysis of tetanium alloys using flat metallic samples. T. E. GREEN (P. R. Mallory and Co.).

10. New developments in equipment for non-ferrous analysis. J. A. SCHUCK (Jarrell-Ash Co.).

11. Spectrographic methods for the analysis of manganese bronze alloys. E. D. STAHL (H. Cramer Co.).

SEVENTH ANNUAL MEETING OF THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY

The seventh annual meeting of the Society for Applied Spectroscopy was held in New York City on May 22 and 23, 1952. The program for the meeting was as follows:

1. Non-dispersive types on infrared analysers for process control. W. A. PATTERSON (Baird Associates).

2. Ion resonance mass spectrometer. G. JERNAKOFF and T. E. USHER (General Electric Co.).

3. Instrumentation and applications for ultraviolet and visible continuous process control. G. BUTLER (Beckman Instruments).

4. Applications of continuous infrared analysers. S. H. WALTERS (Baird Associates).

5. A triple beam gas analyser for continuous ultraviolet analysis. C. W. WARREN (Warren Electronics, Inc.).

6. General application of infrared techniques and the principle of isotope dilution to process control problems. N. R. TRENNER (Merck and Co.).

7. Absorptivity: Its significance and a proposed unit. F. C. STRONG (Stevens Institute of Technology).

8. Application of infrared spectrophotometry to quantitative measurements; statistical studies of absorption intensity reproducibility. H. M. BOWMAN and W. B. TARPLEY (Bakelite Division).

9. Physical intensities of thirty thousand spectral lines. W. F. MEGGERS, B. F. SCRIBNER, and C. H. CORLISS (National Bureau of Standards).

10. Comparison between emission spectrographic and X-ray fluorescence analysis of metals. J. SHERMAN (Philadelphia Naval Shipyard).

11. A nomogram for photographic spectrophotometry. J. NOAR (Shell Refining and Marketing Co., Ltd.).

12. Spectrographic analysis of 18–8 stainless steel for cobalt manganese, and stabilizing elements. N. E. GORDON, R. M. JACOBS, and M. C. RICKEL (Westinghouse Electric Co.).

13. Spectrographic determinations of cobalt in organic material. R. W. LOOFBOUROW (Merck and Co.).

VOL
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 257 to 277. Pergamon Press Ltd., London

The calibration of precision slits for spectrographic analysis

R. A. MOSTYN and R. V. JURY

Chemical Inspectorate, Ministry of Supply, England

(Received February 1952)

Introduction

In spectrographic analysis the spectrum is obtained as a series of images produced by a narrow rectangular slit, and optical theory shows that these line images are diffraction patterns and not simple geometrical images of the slit. Moreover, the diffraction pattern obtained depends upon the wavelength of the light giving the image, the dimensions of the optical system of the instrument, the slit width and the manner in which the slit is illuminated. For any given wavelength, there is thus a relationship between the slit width of a spectrograph and the intensity and resolution of the line images given by the slit.

This problem has been discussed by a number of authors, principally WADSWORTH [1], SCHUSTER [2] and VAN CITTERT [3], but there has not been complete agreement, particularly with regard to the effects given by different methods of slit illumination. More recently, CROZE [4] has re-examined the problem, and in addition to giving a fully-referenced survey of earlier work, has pointed out errors which have been repeated by a number of standard reference books on spectrographic analysis [5], [6].

The principal conclusions reached by CROZE show the variations in both intensity and resolving power to be expected from small variations in slit width. The main considerations may be briefly stated as follows:

Any slit width s, may be expressed as

$$s = \frac{f\lambda}{D} \times \sigma$$

where λ = wavelength of the light used, f = focal length of the collimating lens, D = effective lens aperture and σ = "slit factor".

For a given wavelength and a given spectrograph, the term $f\lambda/D$ may be regarded as a fixed unit based upon the Rayleigh criterion for resolving power [7], while the slit factor σ is freely variable from 0 to ∞, and the value to be given to it in practice depends, inter alia, upon the method of slit illumination. It is necessary to distinguish between coherent illumination, which is approximately that given by a small source at a large distance from the slit, and non-coherent illumination, obtained by forming an image of the source on the slit. The theoretical relationship between intensity and resolving power for various values of σ is shown in Table 1, for coherent and non-coherent illumination.

In each case there is, theoretically, a so-called "optimum" value for σ, to give a compromise between intensity and resolving power. Thus, for coherent illumination, when $\sigma = 2$, the intensity of the central maximum is at its greatest value while the resolution is still 70% of the possible value. For non-coherent illumination, the

best value is usually considered to be $\sigma = 1$, when intensity is 77% and resolution 78% of the maximum values.

Table 1. The effect of slit width upon intensity and resolving power

Slit factor σ	0	$\frac{1}{2}$	*1*	*2*	*3*	*4*	∞
			Central intensity				
Coherent							
calculated	0	17	55	100	78	90	84
observed	0	10	25	80	98	90	88
Non-coherent							
calculated	0	47	77	90	93	95	100
observed	0	12	28	60	72	80	100
			Resolving power				
Coherent							
calculated	100	98	94	70	39	28	100 $\sigma - 0{\cdot}4$
Non-coherent							
calculated	100	94	78	45	31	24	100 $\sigma + 0{\cdot}19$

Note: Calculated data for coherent illumination is taken from Croze [4] and for non-coherent illumination from Schuster [2].

The figures show that slit widths corresponding to higher values of σ than these "optimum" values will give line images with little or no greater central intensity and with rapidly deteriorating resolving power, whereas narrower slit widths, *i.e.* lower σ values, lead to a rapid loss of intensity with negligible gain in resolving power.

It is important to realise, however, that the above considerations do not lead to a general rule for the selection of best slit width. A number of factors are involved which also govern the choice, as follows:

(a) In practice, truly coherent or non-coherent illumination is seldom, if ever, used and the radiation will be an indeterminate mixture of the two.

(b) Since a wide range of wavelengths is normally in use, and any value for σ gives best conditions at one wavelength only, then on each side of this point on the wavelength scale either intensity or resolving power must suffer.

(c) The practical resolving power of a spectrograph is usually lower than the theoretical value, because of optical aberrations, which will also modify the intensity relationship.

(d) It may not be necessary to use the greatest available intensity or resolving power for a particular problem, in which case values other than the optimum may be used to greater advantage.

An attempt was made to verify the calculated data of Table 1, since whereas these figures indicate that small variations in a working slit width of the order $1{\cdot}5$–$2\,\sigma$ should give small intensity changes, experience has shown that such variations of slit width in this region usually give marked intensity differences.

Experiments were carried out with several combinations of spectrographs and calibrated slits, and the results showed that, for both coherent and non-coherent illumination, the curves obtained for the relationship between σ and intensity were

VOL 5 1952/

displaced with respect to the theoretical curves. The amount of displacement varied, but the observed results given in Table 1 are typical. The figures are again given in terms of the intensity of the central maximum of the diffraction pattern, and in the case of coherent illumination it is extremely important that the image should be in exact focus, so that the structure is correct. The method used to obtain the results is described in the Appendix.

This displacement of the curve towards higher value of σ means that the most commonly used slit widths, of the order 10–20 μ, correspond to the portion of the curve where intensity is changing rapidly with σ, and not to the relatively flat peak of the curve, and small variations in width give large variations in intensity. Fig. 1 displays the theoretical and practical data graphically.

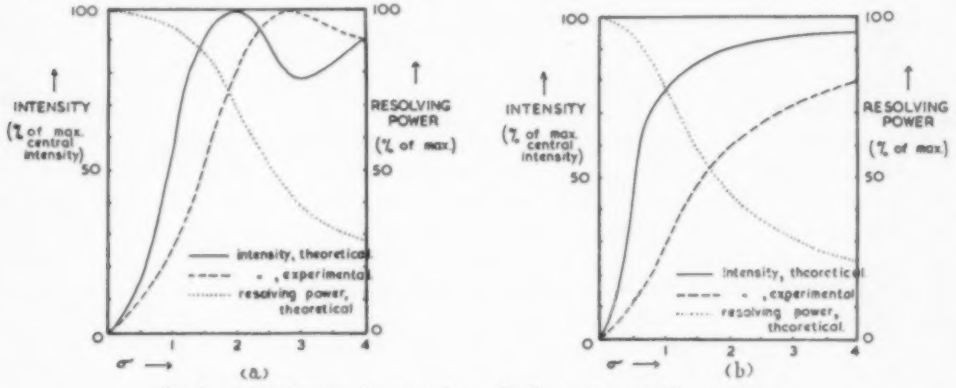


Fig. 1. (*a*) Coherent illumination. (*b*) Non-coherent Illumination.

Most authors agree that it is best in practice to calculate the optimum slit width for the particular problem in hand, and then to test experimentally the effect of values above and below this width to give the best compromise between resolving power and intensity. TWYMAN [8] also discusses the practical implications of the paper by CROZE, and recommends the adoption of fixed slits having widths within the range normally found most suitable.

While the above remarks illustrate the strong influence of slit width upon the properties of the photographic spectrum, this is not the real problem for the practical spectrographer, since, as has been implied earlier, for any given instrument and analytical requirement, a suitable slit width can be found by a few simple trials. It is considered that one important aspect of the subject has not, in the past, received adequate attention. Thus, while it is not essential to define the slit width for a given problem, it is usual, when reporting analytical methods, to quote the slit width used. For this purpose the value quoted is almost invariably the nominal value shown by the slit graduation drum, and it will be shown in this paper that considerable errors may arise from this practice particularly in applying analytical methods directly to other instruments and other laboratories. The only reference to the determination of true slit widths known to the authors is that due to PREUSS [9] and the methods described, together with alternative methods which have been developed, have been used to study the various types of slit available.

Criteria for a precision slit

The use of fixed slits is recommended by most writers on spectrographic analysis, where routine work is to be carried out by semi-skilled staff, but it is also agreed that the adjustable type is preferable for research work, or where one instrument is to be used for several types of analysis. For the properties desirable in such a slit reference may be made to Sawyer [10], Harrison, Lord and Loofbourow [11], Twyman [12], Brode [13], and Baly [14] for typical accounts. Of these, only the first two refer to the fact that reproducibility of adjustment, constancy of zero position, and backlash are of importance, while none suggest that calibration of the mechanism is necessary. Follett [15] has pointed out the importance of constancy of slit width when making photometric measurements in the presence of background.

It is considered that the adjustable type slit should satisfy the following criteria;

(a) The jaws should be constructed from non-corrodible metal, and the edges should be straight and sharp, with a high polish.

(b) To allow free passage of oblique rays, it is necessary to have a bevelled surface on each side of the edges.

(c) The edges should remain both parallel and in the same plane for any setting.

(d) The width between the jaws should be adjustable by means of a micrometer screw. The adjustment should be accurately reproducible, and the zero position and calibration of the micrometer screw drum should be known.

(e) The adjustment should not be positive with respect to the jaws, but through a spring mechanism. The setting should then be made by setting the slit against the tension.

(f) A stop should be provided to prevent complete closure of the jaws. The residual slit width should be very small compared with working slit widths, *e.g.* should not exceed 2 or 3 μ, and should be capable of being set accurately.

(g) The two jaws should open symmetrically. Although this is not essential for normal photographic spectrography, it is necessary for direct recording methods, where a fixed exit slit is used.

In the present report, a study has been made of the slit constants affecting the accurate setting of slit width, *i.e.* the drum calibration in terms of microns per division, the zero (or closed) position of the jaws and the backlash on the micrometer adjustment. Some information has also been obtained upon the measurement of any non-parallelism of the jaws and the estimation of the residual slit width.

Types of slit examined

In all, 24 spectrograph slits of various types were available during the investigation, and measurements by at least two methods were made on each. A brief description of the mechanism of each distinct type is given below, and the designs are shown diagrammatically in Figs. 2–7 inclusive.

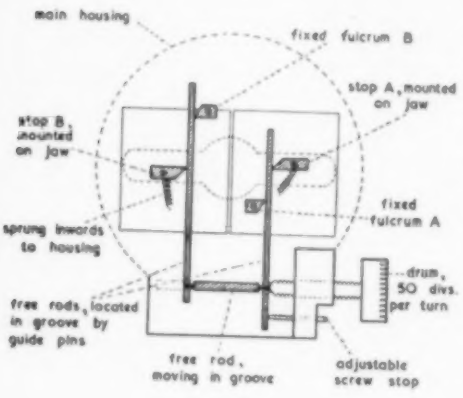
Type I. Hilger lever (Fig. 2)

This is a bilateral slit, with the micrometer screw motion transmitted to the jaws by lever action. The jaws are made to move in opposite directions by the use of first and second order lever systems, each giving a 1:4 reduction. Thus, an advance of one thread (500 μ) of the screw gives a movement of 125 μ on each jaw or a total movement of 250 μ. The drum of the micrometer screw has 50 divisions per turn so that the nominal drum calibration is 5 μ per division. The jaws are held together by spring tension from the main housing, with an adjustable

stop screw to prevent damage by complete closure, and parallelism of the jaw edges is maintained by arranging for the springs to keep the jaws against one edge of the accurately faced guiding channel.

Type Ia

Some of the above slits, of identical construction, have 100 divisions on the slit drum, so that the nominal calibration of the mechanism is 2·5 μ per division.


main housing
fixed fulcrum B
stop A, mounted on jaw
stop B, mounted on jaw
fixed fulcrum A
sprung inwards to housing
drum, 50 divs. per turn
free rods, located in groove by guide pins
free rod, moving in groove
adjustable screw stop

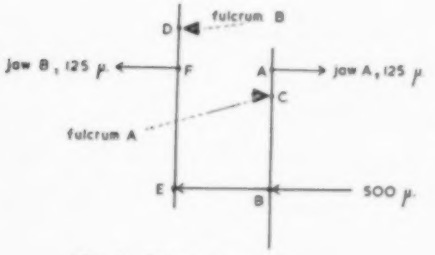


Fig. 2. *Hilger* lever slit.

Type II. Zeiss wedge (Fig. 3)

In this slit, also bilateral, the micrometer screw thrusts upon a stage moving between accurate guides at right angles to the jaw movement. The stage carries a wedge on each side, giving a reduction of 1:20 in the movement passed to each jaw, the latter being made to follow the wedge surface by spring tension. The stage is also sprung against the micrometer screw action, so that very smooth mechanical movement is obtained. With a screw pitch of 1000 μ, each jaw moves 50 μ per turn, *i.e.* 100 μ per turn total movement, and a drum marking of 100 divisions per turn gives a nominal calibration of 1 μ per division. No residual slit stop is provided.

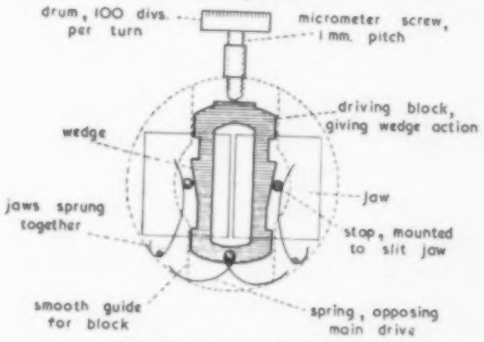


Fig. 3. *Zeiss* wedge slit.

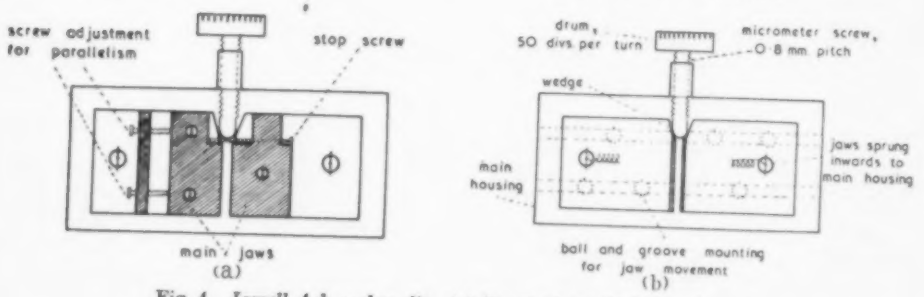


Fig. 4. *Jarrell-Ash* wedge slit. (*a*) Front view; (*b*) back view.

Type III. Jarrell-Ash wedge (Fig. 4)

In this bilateral slit, of relatively simple construction, the screw movement bears directly in a *V*-shaped groove formed by the edges of the two jaws. The latter move in parallel guides on ball-bearing mounts and are held inwards by springs attached to the main frame. There is provision for adjustment of parallelism of the slit edges, and for prevention of complete closure

of the jaws. The micrometer screw pitch is 800 μ, with a 1:16 reduction on each jaw, so that one turn, corresponding to 50 drum divisions, gives a total jaw movement of 100 μ and a nominal calibration of 2 μ per division.

Type IV. A.R.L. wedge (Fig. 5)

This is another bilateral type, with a wedge action provided by arranging for the jaws to run in tapered guides. The jaws are sprung apart against these guides, so that as the screw motion moves the jaws vertically they are forced to move apart or together horizontally. A stop screw is, provided, and also slotted screw holes for adjustment of parallelism. This is the only type examined in which (i) the jaws are sprung open and not closed and (ii) different portions of the jaws are in use at different settings. The screw pitch of 0·025 in. (635 μ) is reduced by 1.25·4 on each jaw, and the drum marking of 25 divisions per turn gives a nominal calibration of 2 μ per division.

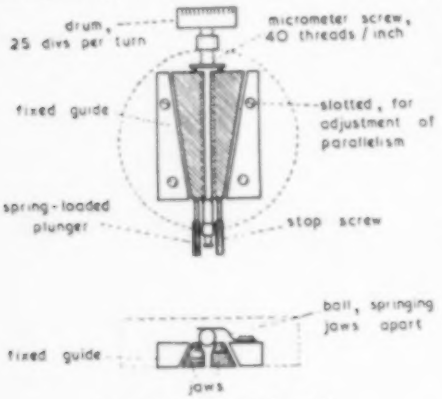


Fig. 5. *A.R.L.* wedge slit.

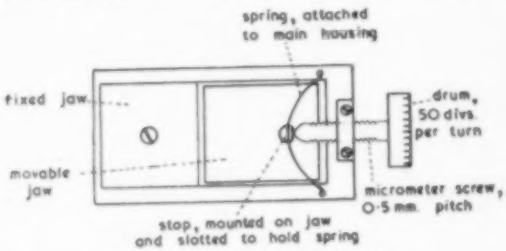

spring, attached to main housing
fixed jaw
drum, 50 divs. per turn
movable jaw
micrometer screw, 0·5 mm. pitch
stop, mounted on jaw and slotted to hold spring

Fig. 6. *Hilger* single-screw slit.

Type V. Hilger single screw (Fig. 6.)

This is a unilateral slit, of old design, very similar to that described by Baly [16]. One jaw is fixed and the other is moved directly, through a smoothing spring, by means of a micrometer screw of 500 μ pitch. The drum has 50 divisions per turn, giving a nominal calibration of 10 μ per division.

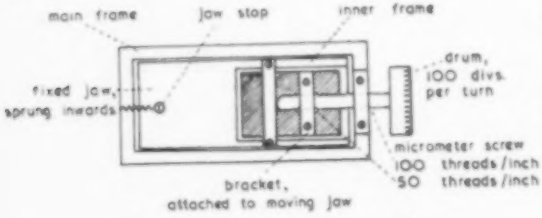


Fig. 7. *Hilger* double-screw slit.

Type VI. Hilger double screw (Fig. 7)

This type is similar to that described by Baly [17], and is an old type of bilateral slit, in which the motion of both jaws is controlled by a single screw, having two threads cut in opposite directions. One thread, with pitch 0·01 in., moves both jaws in the same direction, and the second thread, with pitch 0·02 in., moves one jaw only in the reverse direction. Thus, the relative movement of the jaws is 0·02 in. per turn, with the centre remaining fixed, and 100 drum divisions per turn gives a nominal calibration of 0·0002 in. per division, *i.e.* 5·08 μ per division.

Table 2 shows the slits examined in the course of the investigation. It is proposed to refer to the slits by the number given in the first column when detailing results throughout the paper. Slit types are given in terms of the above classification.

Of the slits examined, nine have been selected as being of particular interest for purposes of comparison and these will be given detailed treatment. These slits, for which full results will be given, are numbers 1, 3, 10, 15, 18, 19, 20, 23 and 24 in Table 2.

VOL 5 1952/

Table 2. Details of slit types examined

Slit number	*Spectrograph*	*Slit type*	*Nominal calibration (μ/division)*
1–8	*Hilger Medium*	I	5
9–11	*Hilger Large Automatic*	I	5
12	*Hilger Large Non-Automatic*	I	5
13–16	*Hilger Large Glass/Quartz*	I	5
17	*Hilger Large Automatic*	Ia	2·5
18	*Zeiss Medium*	II	1
19	*Hilger Large Automatic*	V	10
20–22	*Jarrell-Ash grating*	III	2
23	*Hilger Large Non-Automatic*	VI	5·08
24	*A.R.L. grating*	IV	2

Experimental

Methods of slit calibration

The main purpose of the experimental work was to test the application of the PREUSS method to the calibration of slits. The various alternative methods described were devised to check the accuracy of the results obtained.

VOL. 5 52/53

A. Diffraction pattern method

I. *Description of* PREUSS *method*

PREUSS [9] has described a simple method by means of which slit widths may be measured with considerable accuracy. Use is made of the fact that a narrow spectrograph slit will give a diffraction pattern on the collimating lens when suitably illuminated. If the slit is illuminated by two beams of light displaced both vertically and horizontally, two diffraction patterns are produced and their relative positions can be used to calculate the width of the diffracting slit.

For fuller details of this method, reference should be made to the original paper, in which the experimental technipue and applications of the method are discussed. In brief, for monochromatic light, the slit width (s) of the principal slit of the spectrograph is given by the expression:

$$s = \frac{(Z+1) \cdot \lambda \cdot A}{a} \mu$$

where Z = number of diffraction minima coincident between the maxima.

λ = wavelength of light used (in μ)

A = distance (in cm) between spectrograph slit and the "double slit".

a = distance (in cm) between the slits comprising the "double slit".

The arrangement is shown diagrammatically in Fig. 8a.

Clearly, no accurate estimation of Z can be made except when it has an integral value. For a given wavelength, the value of Z depends upon s, A and a, so that Z may be made integral by suitable variation of these parameters.

A precision of 0·3 μ in the determination of slit width is claimed.

II. *Preliminary experiments with diffraction pattern method*

The first experiments on the above method were carried out on slit No. 7, mounted in a *Littrow* spectrograph, for estimation of drum backlash and zero position. Measurements were made at two different wavelengths and gave the following results:

Drum zero position—opening = 1·2 divisions
Drum zero position—closing = 0·4 divisions
Backlash = 0·8 divisions.

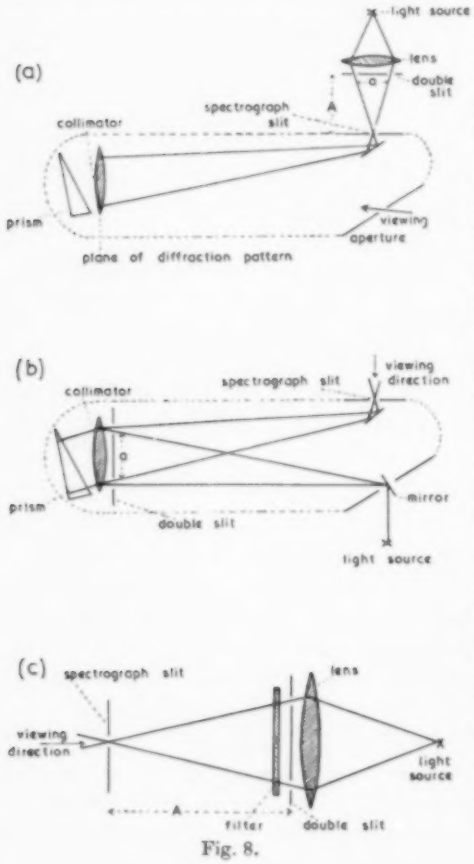


Fig. 8.

Good linear graphs were obtained and the results appeared satisfactory, but it was felt that the following objections could be raised:

(a) As mentioned by PREUSS, the method is not really suitable for the direct measurement of very narrow slits, owing to the small angle subtended at the slit by the collimator aperture. With narrow slits, the diffraction patterns overfill this aperture horizontally, and decrease in A or increase in a to correct this does not lead to convenient optical arrangement.

(b) The intensity of illumination under these conditions is rather low, and it was not found easy to align the diffraction pattern with confidence.

(c) The method was not directly applicable to all types of spectrograph, whereas it was hoped to study all available types of slit in the investigation.

An alternative arrangement which was studied is that shown in Fig. 8b. The illumination was supplied from the camera aperture, by means of a mercury lamp placed in the correct position to give minimum deviation for green light ($\lambda = 0{\cdot}546\,\mu$) through a double slit placed at the collimator aperture. The diffraction pattern was then seen in monochromatic green light by viewing through the slit from outside the spectrograph, and estimations of backlash and zero position were made as before with the following results:

Drum zero position—opening = 1·4 divisions
Drum zero position—closing = 0·6 divisions
Backlash = 0·8 divisions.

These results were interesting in confirming the earlier values, but the arrangement was again not very flexible although the $Z = 0$ position, when the first minimum of one pattern coincides with the central maximum of the other, was readily seen in this case.

It was decided to continue by removing the slit from the spectrograph and using an optical bench lay-out for the apparatus (Fig. 8c). In this way, distances could be varied as required, and any slit could be examined without alteration of the auxiliary apparatus. Preliminary results on the same slit indicated that this method was likely to be satisfactory. In this case, the slit constants were found to be as follows:

Drum zero position—opening = 1·4 divisions
Drum zero position—closing = 0·7 divisions
Backlash = 0·7 divisions.

III. *Establishment of final diffraction pattern method*

At this stage, where only drum zero and backlash had been estimated, it was convenient to consider what information was required from the method. Thus:

(a) measurement of slit widths in the range 0–50 μ,

(b) calibration of the slit drum in μ/division,

(c) determination of the closed position of the slit on this scale,

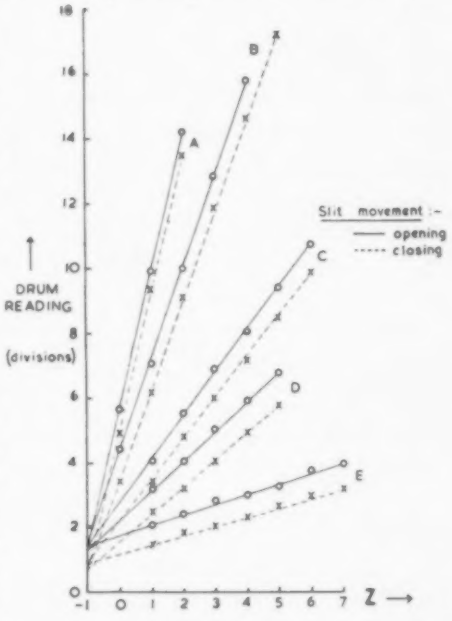
(d) determination of the backlash of the setting mechanism.

In addition, it was required to know the accuracy and precision with which such measurements could be made.

Measurements were made in a number of ways, and by a number of operators, in order to determine the most convenient procedure. Also, results were obtained both graphically and by calculation, and from the large amount of data which became available it was possible to state that

(a) For a given set of conditions, there is no significant difference between the readings obtained by different operators.

(b) For the relationship between drum reading and Z, it is better to calculate the best straight line than to attempt graphical extrapolation; providing the calibration is exactly linear it is better still to establish two points on the straight line with high accuracy than a larger number of points to a lower degree of accuracy. If the drum readings are plotted on the y-axis and Z on the x-axis, then the slope of the straight line gives the calibration in μ/division. The linearity of the graph was well established from a large amount of data. Fig. 9 shows a typical family of lines obtained graphically. Non-linearity would be most likely to arise from errors in the micrometer screw, but no such effect was found in any of the slits examined.



	Calculated zero (divisions)	
	opening	closing
A	1·43	0·63
B	1·46	0·66
C	1·54	0·87
D	1·40	0·78
E	1·46	0·91
Mean	1·46	0·77
Standard deviation	0·05	0·12

Fig. 9.

In the rather tedious procedure first used, λ and a were kept constant, and sets of readings were made at different values of A. For each of 5 values of A, 5 readings of the drum were made at 6 different values of Z, both opening and closing, giving a total of 300 individual observations. In the following example, for lever-type slit No. 3, the results were obtained by calculation of the best straight line for the data.

μ per drum division	= 5·01
Drum zero position—opening	= 1·4 divisions
Drum zero position—closing	= 0·1 divisions
Backlash	= 1·3 divisions.

A much simplified procedure was finally adopted, in which 10 readings were made at one intermediate value of A, for two values only of Z, *i.e.* a total of 40 readings.

Table 3 ($a = 1{\cdot}50$ cm, $A = 34{\cdot}8$ cm, $\lambda = 0{\cdot}546\ \mu$)

Z	*Mean drum reading (divs.)*	
	Opening	*Closing*
1	6·68	5·23
5	16·88	15·45
Mean results: (slit no. 3)	μ/division = 4·97 zero-opening = 1·6 divs. zero-closing = 0·1 divs.	

In the following table, the results for the same slit by this method are shown for comparison.

Comparison of a large number of results obtained by the above two procedures showed that there was no systematic error attributable to the simplified method, and it was adopted exclusively.

IV. *Results obtained by diffraction pattern method*

The results given by the simplified diffraction pattern method for the selected slits are shown in Table 4. The backlash is the difference, in drum divisions, between the zero positions obtained opening and closing the slit, and has usually been found positive in the same direction, *i.e.* zero (opening)—zero (closing).

Table 4. Calibration results by diffraction pattern method

Slit number	*Drum calibration (μ/division)*				*Zero position (divisions)*		
	Opening O	*Closing* C	*Mean*	*Difference* $O-C$	*Opening* O	*Closing* C	*Backlash* $O-C$
1	5·07	5·10	5·09	−0·03	0·9	0·3	0·6
3	4·97	4·96	4·97	0·01	1·6	0·1	1·5
10	4·85	4·86	4·86	−0·01	2·5	−3·3	0·8
15	5·56	5·59	5·58	−0·03	2·3	1·3	1·0
18	0·98	0·99	0·99	−0·01	0·1	0·4	−0·3
19	9·93	9·95	9·94	−0·02	0·3	0·0	0·3
20	1·88	1·90	1·89	−0·02	0·9	1·3	−0·4
23	4·87	4·88	4·88	−0·01	2·0	−0·2	2·2
24	2·17	2·18	2·18	−0·01	−0·9	−0·9	0·0

It is also of interest to give in detail the results obtained for the lever-type slits, since these were the only type available in sufficient numbers for any assessment of a general nature to be made. It will be seen from Table 5 that the calibration factor varies from 4·74 to 5·60 μ/division, compared with the nominal calibration factor of 5·00 μ/division *.

For all slits, the mean difference in the calibration opening and closing is −0·02 μ. and statistical analysis shows that this difference is probably significant (2% level of significance). Since the corresponding results by other methods (see later) show no significant difference, it seems possible that the diffraction method does introduce a bias. However, this difference is so small, representing only 0·4% on the result, that its effect upon the use of the calibration figure is negligible, and the mean result may be taken without introducing any important error.

* Since this report was prepared, the *Hilger* lever-type slit has been modified (a) by the addition of a spring thrust to reduce backlash in the movement and (b) by a roller mounting for the slit jaws. Two of the modified slits have been examined and it has been found that the backlash, expressed in microns, has been reduced from 4·5 to 0·5 approx. It is understood also that closer control on the drum calibration is now being maintained.

VOL 5 1952/

Table 5. Calibration results for lever-type slits by diffraction pattern method

Slit number	*Drum calibration (μ/division)*				*Zero position (divisions)*		
	Opening	*Closing*	*Mean*	*Difference*	*Opening*	*Closing*	*Backlash*
	O	*C*		*O–C*	*O*	*C*	*O–C*
1	5·07	5·10	5·09	−0·03	0·9	0·3	0·6
2	5·12	5·22	5·17	−0·10	0·8	0·4	0·4
3	4·97	4·96	4·97	0·01	1·6	0·1	1·5
4	5·25	5·19	5·22	0·06	1·1	0·0	1·1
5	5·07	5·10	5·09	−0·03	1·1	0·6	0·5
6	4·72	4·76	4·74	−0·04	1·1	0·0	1·1
7	5·12	5·16	5·14	−0·04	1·3	0·7	0·6
8	5·11	5·10	5·11	0·01	0·9	0·2	0·7
9	4·92	4·89	4·91	0·03	1·8	0·5	1·3
10	4·85	4·86	4·86	−0·01	−2·5	−3·3	0·8
11	5·57	5·63	5·60	−0·06	2·6	2·0	0·6
12	4·71	4·82	4·77	−0·11	1·4	0·8	0·6
13	5·18	5·22	5·20	−0·04	0·9	0·2	0·7
14	4·81	4·80	4·81	0·01	2·7	1·4	1·3
15	5·56	5·59	5·58	−0·03	2·3	1·3	1·0
16	4·81	4·77	4·79	0·04	0·8	−0·1	0·9

VOL. 5 52/53

An estimate of the precision of the results given by the method has also been obtained statistically, using the procedure shown in Table 6, which displays the data obtained on slit number 3.

Combining the results of the calibration opening and closing, the statistical conclusion from the standard error is that we may quote, with 95% certainty, the following results from the data:

μ/division = 4·97 ± 0·03
zero-opening = 1·58 ± 0·08 divisions
zero-closing = 0·12 ± 0·08 divisions.

Table 6 ($a = 1{\cdot}50$ cm, $A = 34{\cdot}8$ cm, $\lambda = 0{\cdot}546$ μ)

Expt. No.	*Drum readings (divisions)*						*Calculated results*			
	Opening			*Closing*			*Opening*		*Closing*	
	Z = 1	*Z = 5*	*Diff.*	*Z = 1*	*Z = 5*	*Diff.*	*μ/div.*	*Zero*	*μ/div.*	*Zero*
1	6·5	16·7	10·2	5·2	15·3	10·1	4·97	1·4	5·02	0·15
2	6·6	16·9	10·3	5·4	15·4	10·0	4·92	1·45	5·07	0·4
3	6·7	16·8	10·1	5·2	15·4	10·2	5·02	1·65	4·97	0·1
4	6·7	16·9	10·2	5·2	15·3	10·1	4·97	1·6	5·02	0·15
5	6·6	16·7	10·1	5·2	15·6	10·4	5·02	1·55	4·87	0·0
6	6·8	17·0	10·2	5·3	15·7	10·4	4·97	1·7	4·87	0·1
7	6·6	16·9	10·3	5·2	15·4	10·2	4·92	1·45	4·97	0·1
8	6·7	16·9	10·2	5·3	15·6	10·3	4·97	1·6	4·92	0·15
9	6·8	17·0	10·2	5·1	15·4	10·3	4·97	1·7	4·92	0·05
10	6·8	17·0	10·2	5·2	15·4	10·2	4·97	1·7	4·97	0·1
Mean	6·68	16·88	10·20	5·23	15·45	10·22	4·97	1·58	4·96	0·12
Standard deviation (s)							0·033	0·114	0·066	0·118
Standard error ($s/\sqrt{10}$)							0·010	0·036	0·021	0·037

These results for the estimation of zero position take into account errors due to the alignment of the patterns and reading of the slit drum calibrations and should give a true indication of precision. Analysis of all data shows that an average error of $\pm 0{\cdot}5\ \mu$ may be quoted for zero estimation, after conversion from drum divisions to microns. In the case of the results for calibration in microns per drum division, the above includes reading errors but does not include any systematic error arising from measurement of A, a and λ.

B. Microscopic method

An obvious method of measuring slit widths, to give an independent check on the diffraction method, was by measurement with a high power microscope and calibrated eyepiece. For this purpose, a *Zeiss* metallurgical microscope, giving a magnification of $250\times$ was found convenient. The slit was placed horizontally on the specimen platform and illuminated by diffuse green light on the front surface, with a white light placed behind the slit to silhouette the slit jaws in the field of view. Under these conditions, the edges of the jaws could be brought into sharp focus, and the slit width was measured by moving the cross-hair of the eyepiece across the image by means of a calibrated micrometer screw drive.

A number of readings were made at two points only as in the diffraction pattern method, in this case at definite settings of the slit drum. The method of calculation of zero position and drum calibration was then similar.

Thus, if x_1 and x_2 are the two chosen drum settings, and y_1 and y_2 the corresponding widths in microns, then

(a) μ/division $= \dfrac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

(b) zero position $= \dfrac{x_1 + x_2}{2} - \dfrac{y_1 + y_2}{2}\dfrac{(x_2 - x_1)}{(y_2 - y_1)}$

In Table 7 the results are given for the selected slits.

The mean difference in drum calibration opening and closing is $-0{\cdot}01\ \mu$, which is not statistically significant, and the mean result may be taken.

The precision of the method was calculated in the same way as for the diffraction pattern method, from the individual readings. Table 8 shows data for a typical slit.

Table 7. Calibration results by microscopic method

Slit number	*Drum calibration (μ/division)*				*Zero position (divisions)*		
	Opening O	*Closing C*	*Mean*	*Difference O–C*	*Opening O*	*Closing C*	*Backlash O–C*
1	5·13	5·13	5·13	0·00	1·0	0·6	0·4
3	4·85	4·86	4·86	−0·01	1·7	0·3	1·4
10	4·67	4·64	4·66	0·03	−3·2	−4·0	0·8
15	5·41	5·42	5·42	−0·01	2·4	1·3	1·1
18	0·95	0·97	0·96	−0·02	1·2	1·6	−0·4
19	9·86	9·95	9·91	−0·09	0·2	0·0	0·2
20	2·01	1·94	1·98	0·07	0·6	0·9	−0·3
23	4·90	4·90	4·90	0·00	1·8	−0·8	2·6
24	2·19	2·20	2·20	−0·01	−1·8	−1·7	−0·1

Table 8

Expt. number	*Drum reading (divisions)*				*Slit width (microns)*			
	Opening A	*Opening B*	*Closing A*	*Closing B*	*Opening A*	*Opening B*	*Closing A*	*Closing B*
1	2·9	12·9	3·1	13·0	5·9	54·4	13·5	61·6
2	2·9	13·0	3·0	13·1	6·4	54·6	13·0	62·7
3	3·0	12·9	3·0	13·0	6·3	54·5	13·2	62·3
4	3·0	13·0	2·9	13·0	6·3	55·3	12·6	60·7
Means	2·95	12·95	3·0	13·025	6·23	54·70	13·08	61·83

The following results are obtained, again for 95% certainty:

μ/division $= 4{\cdot}85 \pm 0{\cdot}05$
zero-closing $= 0{\cdot}30 \pm 0{\cdot}07$
zero-opening $= 1{\cdot}66 \pm 0{\cdot}12$.

It will be seen that the results obtained by this method are in reasonable agreement with those given by the PREUSS method, and that the errors involved are of the same order. In this case, errors may arise from the calibration of the eyepiece, the setting of the cross-hair on the slit jaw, and the reading of the eyepiece drum markings. As expected, the setting and reading errors were constant, and corresponded to a coefficient of variation of 2·5% on a 10 μ slit and 0·5% on a 50 μ slit.

VOL. 5 52/53

C. Metrological method

While generally good agreement was obtained between the two methods described, in some cases the result indicated for the drum calibration was not in very close agreement with the nominal calibration. It was thought that divergencies of the magnitude found should be directly detectable by measurement of the component parts of the slit mechanism. It has been shown that, normally, the calibration depends upon the pitch of a micrometer screw and either a lever or wedge system to transmit the movement to the slit jaws.

Table 9. Calibration results by metrological method

Slit number	*Drum calibration (μ/division)*	
	Nominal	*Found*
19	10·00	10·00
20	2·00	1·93
23	5·08	5·05
24	2·00	2·22

It was found that measurements made by means of a travelling microscope gave confirmation of many of the rather surprising calibration results, and it was decided to include this method in the investigation. Data has not been obtained for all slits, since some were available only for very short periods and it was thought unwise to dismantle others required for routine work until more knowledge was obtained of the effect upon stability of the mechanism. Sufficient data was obtained, however, to indicate clearly that variations from the nominal calibration often occur.

Table 9 shows the results obtained for some of the non-lever type slits, involving measurement of screw pitch or wedge ratio only.

The results for the lever-type slit are of greater interest and are given in some detail (Table 10). The measurements involved are shown in Fig. 2, and simple calculation gives the movement on each jaw and the drum calibration, provided that the portion of the micrometer screw used is correct. In fact, no errors in these screw threads were detected.

Table 10. Calibration results for lever-type slits by metrological method

Slit number	*Jaw A (distances in mm)*				*Jaw B (distances in mm)*				*Total μ/div.*
	AB	*BC*	*AC (by diff.)*	$500 \times \frac{AC}{BC}$ (μ)	*DE*	*EF*	*DF (by diff.)*	$500 \times \frac{DF}{DE}$ (μ)	
1	20·72	16·80	3·92	116·7	35·44	25·96	9·48	134·7	5·03
3	21·84	17·62	4·22	119·7	35·92	26·80	9·12	126·9	4·93
10	21·74	17·66	4·08	115·6	35·70	27·16	8·54	119·6	4·70
15	22·04	16·92	5·12	151·2	35·50	26·24	9·26	130·3	5·63
*Means	21·69	17·37	4·32	124·2	35·83	26·69	9·14	127·6	5·04

* *Note:* These mean figures are obtained from the data for all the lever-type slits examined (16 in number) and are for comparison only.

Slits 10 and 15 show large deviation from the average calibration figure, and it is found that in each of these cases the dimensions are unusual in some respect. Thus, the exceptionally high result for slit 15 is clearly due to a misplacement of fulcrum *A* by approximately 0·7 mm, giving a lever ratio of 3·3 instead of 4·0.

D. Other confirmatory methods

I. *Visual method*

Confirmation of the determination of zero position was sought by a visual method. If the stop screw is removed, so that the jaws are able to close completely, the zero positions opening and closing may be observed by viewing a suitable light source through the slit during movement of the drum. Use of a mercury lamp was found to give erratic results, particularly between different observers. This effect was possibly associated with persistence of vision and it was found that better agreement was obtained if diffuse daylight was used as the light source. In each direction, the mean of 10 readings was recorded.

Table 11. Results for visual method

Slit number	*Zero (divisions)*		*Backlash (divisions)*
	Opening	*Closing*	
1	1·0	0·2	0·8
3	1·5	0·4	1·1
10	−3·1	−4·0	0·9
15	1·8	1·0	0·8
18	1·8	1·0	0·8
19	0·2	−0·1	0·3
20	0·9	0·9	0·0
23	2·2	−0·3	2·5

The results (Table 11) showed reasonable agreement with other methods, and to this extent provided the required confirmation, but the real value of the visual method lay in its use as the preliminary test of a slit upon receipt for calibration. The visually observed zero positions were sufficiently accurate to enable suitable conditions for the Pfeuss and microscopic methods to be formulated, so that measurements could be made over the required range of slit widths.

II. *Photographic method*

Attempts were also made to find the zero positions of a slit by a photographic method. Theoretically, the method should be relatively simple, involving only the establishment of a relationship between the drum settings and the measured density of the corresponding image. In practice,

VOL. 5 52/53

Table 12. Summary of results

Slit number	Slit zero (drum divisions)										Backlash (drum divisions)						Calibration (μ/division)					Slit number
	Opening					Closing																
	Pr	*Ph*	*V*	*Mi*	*Mean*	*Pr*	*Ph*	*V*	*Mi*	*Mean*	*Pr*	*Ph*	*V*	*Mi*	*Mean*	*Mean (in μ)*	*Pr*	*Mi*	*Me*	*Mean*	*Nominal*	
1	0·9	1·0	1·0	1·0	1·0	0·3	0·5	0·2	0·6	0·4	0·6	0·5	0·8	0·4	0·6	3·0	5·09	5·13	5·03	5·08	5·00	1
2	0·8	1·0	1·1	0·9	1·0	0·4	0·4	0·2	0·5	0·4	0·4	0·6	0·9	0·4	0·6	3·1	5·17	5·08	5·12	5·12	5·00	2
3	1·6	1·0	1·5	1·7	1·5	0·1	0·0	0·4	0·3	0·2	1·5	1·0	1·1	1·4	1·3	6·4	4·97	4·86	4·93	4·92	5·00	3
4	1·1	1·3	1·4	1·3	1·3	0·0	0·6	0·4	0·4	0·4	1·1	0·7	1·0	0·9	0·9	4·7	5·22	5·18	5·31	5·24	5·00	4
5	1·1	1·1	1·0	0·9	1·0	0·6	0·3	0·1	0·3	0·3	0·5	0·8	0·9	0·6	0·7	3·6	5·09	5·17	5·17	5·14	5·00	5
6	1·1	—	0·7	1·5	1·1	0·0	—	—0·2	0·1	0·0	1·1	—	0·9	1·4	1·1	5·3	4·74	4·79	4·90	4·81	5·00	6
7	1·3	—	1·2	1·5	1·3	0·7	—	0·5	0·9	0·7	0·6	—	0·7	0·6	0·6	3·1	5·14	5·15	5·13	5·14	5·00	7
8	0·9	—	—	0·6	0·8	0·2	—	—	0·1	0·2	0·7	—	—	0·5	0·6	3·0	5·11	5·05	—	5·08	5·00	8
9	1·8	1·0	1·6	2·4	1·7	0·5	0·2	0·5	1·1	0·6	1·3	0·8	1·1	1·3	1·1	5·4	4·91	4·93	4·96	4·93	5·00	9
10	—2·5	—	—3·1	—3·2	—2·9	—3·3	—	—4·0	—4·0	—3·8	0·8	—	0·9	0·8	0·9	4·3	4·86	4·66	4·70	4·74	5·00	10
11	2·6	—	2·7	2·8	2·7	2·0	—	2·0	2·1	2·0	0·6	—	0·7	0·7	0·7	3·9	5·60	5·53	—	5·57	5·00	11
12	1·4	1·7	1·3	1·8	1·6	0·8	1·1	0·6	1·3	1·0	0·6	1·6	0·7	0·5	0·6	2·9	4·77	4·74	4·81	4·77	5·00	12
13	0·9	—	0·7	1·4	1·0	0·2	—	0·2	1·1	0·4	0·7	—	0·9	0·3	0·6	3·1	5·20	5·11	5·02	5·11	5·00	13
14	2·7	—	2·5	2·7	2·6	1·4	—	1·1	1·5	1·3	1·3	—	1·4	1·2	1·3	6·3	4·81	4·90	4·90	4·87	5·00	14
15	2·3	—	1·8	2·4	2·2	1·3	—	1·0	1·3	1·2	1·0	—	0·8	1·1	1·0	5·5	5·58	5·42	5·63	5·54	5·00	15
16	0·8	0·1	0·7	1·0	0·7	—0·1	—0·5	—0·1	0·3	—0·1	0·9	0·6	0·8	0·7	0·8	3·9	4·79	4·86	4·93	4·86	5·00	16
17	6·9	6·0	4·8	5·5	5·8	5·2	4·7	3·7	4·3	4·5	1·7	1·3	1·1	1·2	1·3	3·3	2·51	2·54	2·54	2·53	2·50	17
18	0·1	—	1·8	1·2	1·0	0·4	—	1·0	1·6	1·0	—0·3	—	0·8	—0·4	0·0	0·0	0·99	0·96	—	0·98	1·00	18
19	0·3	—	0·2	0·2	0·2	0·0	—	—0·1	0·0	0·0	0·3	—	0·3	0·2	0·2	2·0	9·94	9·91	10·0	9·95	10·00	19
20	0·9	—	0·9	0·6	0·8	1·3	—	0·9	0·9	1·0	—0·4	—	0·0	—0·3	—0·2	—0·4	1·89	1·98	1·93	1·93	2·00	20
21	—1·2	—	0·3	0·5	—0·1	—0·8	—	—0·5	0·5	—0·3	—0·4	—	0·8	0·0	0·2	0·4	2·09	2·13	—	2·11	2·00	21
22	1·2	—	1·1	1·7	1·3	1·6	—	0·9	1·7	1·4	—0·4	—	0·2	0·0	—0·1	—0·2	1·97	2·04	—	2·01	2·00	22
23	2·0	—	2·2	1·8	2·0	—0·2	—	—0·3	—0·8	—0·4	2·2	—	2·5	2·6	2·4	11·9	4·88	4·90	5·05	4·94	5·08	23
24	—0·9	—	—	—1·8	—1·4	—0·9	—	—	—1·7	—1·3	0·0	—	—	—0·1	—0·1	—0·2	2·18	2·20	2·22	2·20	2·00	24

(a) The zero positions are quoted only in drum divisions, since they have no real significance in terms of microns.

(b) The backlash is quoted in microns, in addition to drum divisions, using the mean calibration result for conversion.

(c) In the case of drum calibration, the nominal figure is given for comparison with the mean result obtained.

(d) The following abbreviations are used: *Pr* = PREUSS diffraction pattern method; *Ph* = Photographic method; *V* = Visual method; *Mi* = Microscopic method; *Me* = Metrological method.

it was found that the non-linear relationship between slit width and image density made extrapolation of the curve uncertain, and the use of cathode-ray microphotometry [18] to give a straight line graph at low intensities was also unreliable unless the emulsion was prefogged. It seems probable that a satisfactory method could be developed, and in fact, this principle has been used [19] but the amount of investigation involved was not considered justifiable merely to furnish confirmatory results on a measurement for which three other methods were in substantial agreement. The few results which were obtained are included in the main summary (Table 12).

III. *Photoelectric method*

Since the total light energy passing through a slit of given length is proportional to the slit width, it seems probable that yet another method could be developed by the use of a photoelectric recording device, *e.g.* selenium cell, photomultiplier tube etc. In this case, care would be needed to prevent loss of energy due to the diffraction at the slit edges, and variations due to the use of different portions of the sensitive surface. Again, no detailed study of the method was made.

Summary of results

The results given by all methods have been presented, for convenience in comparison, in a final table (Table 12). For each slit property, the mean result of all methods used is given, but it must be emphasized that this has been done for comparison only and the mean result is not necessarily nearer the true result than that given by an individual method.

Discussion of results

(a) The figures for the slit zero positions are not directly comparable between slits, since the number of microns per division is a variable quantity, but if they are expressed in microns for comparison only, it is found that the average difference from the mean is markedly lower for the Preuss method. The visual and photographic results are lower than this mean, and the microscopic results higher, so that there is a suggestion, but not proof, that the Preuss method is nearer the true figure (see Table 13).

(b) For the drum calibration results, a similar effect emerges. The Preuss method gives a figure roughly the mean of the other two methods, with the microscopic results lower and the metrological higher, again suggesting that it may be the more reliable procedure (see Table 13).

Table 13. Statistical comparison of methods

	Method	*Average diff. from mean* (μ)	*Standard deviation of difference*	*Statistical significance of difference*
(a) Zero position	Preuss	+0·1	1·0	Nil
	Photographic	−0·6	1·4	doubtful
	Visual	−0·6	0·9	high
	Microscopic	+0·5	1·2	high
(b) Drum calibration	Preuss	−0·003	0·05	Nil
	Microscopic	−0·015	0·04	doubtful
	Metrological	+0·024	0·05	doubtful

(c) The comparison between the nominal drum calibration and the mean result obtained as above has not been treated statistically since the true result is not

VOL 5 1952/

known. However, it is clear that the agreement between methods is sufficiently good for it to be said that slits, 2, 4, 5, 7, 11, 15 and 24 show high calibration and slits 6, 10, 12, 14 and 16 low calibration. In three cases, the error is greater than 10%.

(d) On the basis of the results in Table 12, it is interesting to calculate the slit width obtained if the calibration is not known, and it will be assumed that the slit has been closed to the required nominal width, since the results indicate that the zero is adjusted for closing rather than opening. Two cases are presented: (a) where the drum calibration and zero are both unknown, and (b) where the zero is known and allowed for, but the drum calibration is unknown. From these calculated slit widths, the corresponding intensity and resolving power figures have been found, and Table 14 shows the resultant data for the nine selected slits. The following conditions have been postulated:

1. *Hilger Littrow* spectrograph, for which $f/D = 33$. Thus, at approximately 3000 Å ($\lambda = 0{\cdot}3\ \mu$), we have $f\lambda/D = 10$. It then follows that $\sigma = s/10$, where s is the calculated slit width.

2. The intensities have been taken from the experimental data shown in Fig. 1, for coherent illumination.

3. The resolving power has been taken from the theoretical data for coherent illumination.

4. The required slit width has been assumed to be 15 μ.

Table 14

Slit number	*Slit width (microns)*		σ		*Intensity (% of maximum for central intensity)*		*Resolving power (% of maximum)*	
	(a) Uncorrected for zero or drum calibration	*(b) Corrected for zero*	*(a)*	*(b)*	*(a)*	*(b)*	*(a)*	*(b)*
1	13·2	15·2	1·32	1·52	37	49	88	84
3	13·8	14·8	1·38	1·48	40	47	87	85
10	32·2	14·2	3·22	1·42	92	43	35	87
15	10·0	16·6	1·00	1·66	25	57	94	81
18	13·7	14·7	1·37	1·47	39	46	87	86
19	14·9	14·9	1·49	1·49	48	48	85	85
20	12·6	14·5	1·26	1·45	35	45	89	86
23	16·5	14·6	1·65	1·46	54	46	79	86
24	19·4	16·5	1·94	1·65	70	57	72	81

The variations in resolving power, with one exception, are perhaps not particularly striking, but the range of intensity obtainable by assuming the slits to be mechanically correct is clearly demonstrated. With no correction, there is a range from 25% to 92% of the maximum attainable intensity, and while these outer limits would probably have been suspected as spurious, since they are to some extent isolated, there remains a range from 35% to 70%, within which it is possible that the slit setting would not be suspected as the cause of variation in intensity. With allowance for a knowledge of the slit zero correction, the intensity variation due to differences in calibration is from 43% to 57%. It is obvious that other sources of

intensity variation, *e.g.* discharge gap, sample weight, photographic plate etc., cannot be systematically studied while such variations due to non-calibrated slits may occur.

(e) Statistical analysis of a large number of routine results has shown that the reproducibility is higher when opening the slit from zero than when closing towards zero. Thus, by the diffraction pattern method, the standard deviation on the drum calibration was 0·045 μ opening and 0·065 μ closing. Similar results were found for the other methods.

Conclusions and recommendations

The principal findings of the investigation may now be summarized as follows:

(a) Study of the relationship between slit width and the intensity and resolving power of the resultant spectral line images shows that the variations, particularly in intensity, which result from small variations in slit width are even greater in practice than theory predicts. Such variations may be minimised if the slit is calibrated, and any residual variations may be attributed to other spectrographic factors with much greater confidence than at present.

(b) Of the calibration methods investigated, that due to Preuss (modified as described) appears to give results most nearly approaching the true calibration. All other methods studied may be regarded as giving strong confirmation of this diffraction pattern technique.

(c) A slit is considered calibrated when the following information is obtained:

(i) zero positions of the drum, opening and closing, corresponding to exact closure of the jaws.

(ii) Backlash of the setting mechanism, as shown by the difference in readings opening and closing.

(iii) calibration of the setting mechanism, in terms of microns per drum division, over the range of slit widths needed in practice.

(iv) Width of the residual or "safety" slit.

(d) Non-parallelism of the slit jaws may be detected by measurement of the slit width at different portions of its length. This cannot be done reliably by eye, since other factors may interfere, *e.g.* the slit jaws may not be in the same plane and many suspected cases of non-parallelism raised in the past may be proved to be unjustifiable if accurate measurements are made.

(e) The small residual slit width present in most types cannot be accurately measured by the methods described. For such very narrow slits, *e.g.* less than 5 μ, the Preuss method is inapplicable since the diffraction pattern is spread over too large an angle to be viewed. Very approximate estimates of residual slit width have been made by the microscopic method, but no intense effort has been made in this direction, since the residual slit has no influence upon the calibration provided that its width is less than the smallest width used.

(f) The error on the estimation of drum zero position is approximately ±0·5 μ, and on the drum calibration approximately ±0·05 μ. Of the 24 slits examined, only 4 give a mean drum calibration within this range of the nominal figure, and only 9 are within twice this range. Three slits show a difference of 10% or more from

VOL 5 1952/

the quoted calibration. Considerable errors in the nominal zero position also occur frequently, and the practice often recommended of adjusting the zero when closing the jaws conflicts with the indications obtained that better reproducibility is given by adjustment against the spring tension.

(g) It has not been possible to study the effect of jaw contour upon the results, but it was found that the blunt contour of the *Jarrell-Ash* slit jaw made measurements by the diffraction and microscopic methods very difficult since complicated diffraction patterns were produced. Latest models of this type of slit now have sharp chisel-edge jaws, and the deleterious effect of the blunt edge upon the purity of the diffraction pattern has been eliminated.

(h) In setting a slit to a required width from the calibration results, it is recommended that the setting should be made against the tension on the jaws, since the results have shown better reproducibility in this case.

(i) In order to facilitate the setting, it is recommended that drum scales should be as open as possible, preferably 1 or 2 μ and certainly not greater than 5 μ per division; a vernier scale may be an advantage.

VOL. 5 52/53

Appendix

Experimental verification of the relationship between slit width and intensity

A. Experimental conditions

(1) For approximately *coherent* illumination, the source was placed 38 cm from the slit, with an *F.* 1025 spherical condensing lens 2 cm from the slit, to give an image of the source on the collimating lens. This is the normal setting for quantitative spectroscopy. For *non-coherent* illumination, the F. 1025 was replaced by an F. 17 condensing lens placed 28 cm from the slit, to give an image of the source on the slit.

(2) In the case of the *Hilger Large* spectrograph, the ratio f/D was taken as 33, where f = focal length of collimator = 170 cm, and D = effective horizontal aperture of the rectangular diaphragm in front of the collimator = 5·1 cm.

(3) Calibrated slits were used, so that the corresponding values of σ could be calculated from the expression

$$\sigma = \frac{s}{f/D \times \lambda}$$ where s = slit width and λ = wavelength.

(4) The intensity values were obtained by means of an intensity pattern on each plate, using known transmission filters. A series of exposures were made at increasing slit widths, with one of the intermediate transmission filters in place, followed by a series of exposures of the same time through the range of filters at an intermediate slit width. This ensured that the same intensity range was covered by each series.

(5) The source finally used was the triggere dtype discharge given by the WALSH source unit [20] between two 7 mm pointed copper electrodes. (V = 310 v, C = 60 μF, R = 14 Ω and L = 0·06 mH.) This source proved relatively stable, although still not entirely satisfactory for non-coherent illumination, where source fluctuations cause corresponding variations in the slit illumination. A mercury vapour lamp, although very stable, gave diffuse lines which were unsuitable for examination of line structure.

(6) It was found essential to have the best possible focus for all work, in order to obtain the true line contour for any slit width. DUFFIEUX and co-workers [21] have shown that for coherent illumination, alteration of slit width produces changes in the structure of the line image, which shows an increasing number of striations as the slit is widened. The central intensity reaches a maximum value and then goes through a series of maxima and minima. This effect was readily observed at best focus, and in fact, focussing may be carried out by using a wide slit and finding the focus setting which gives the greatest number of peaks in the line image.

B. Results obtained

(1) *Slit data*—Zero position—opening = 1·5 divisions on drum; microns per division = 4·76.

(2) *Spectrographic data*—$f/D = 33$; $\lambda = 0{\cdot}331\ \mu$ (Cu I 3307·9 Å).

(3) *Intensity data*

% Transmission (T)	log (% T)	Density (d)	
		Coherent	Non-coherent
100	2·00	1·24	1·78
64	1·81	1·09	1·55
32	1·51	0·77	1·29
20	1·30	0·50	1·07
12·8	1·11	0·33	0·85
6	0·78	0·22	0·64
3	0·48	0·13	0·56

(4) *Slit width data*

Slit width		σ	Density		% T		Intensity (%)	
Corrected (divs.)	μ		Coherent	Non-coherent	Coherent	Non-coherent	Coherent	Non-coherent
0·5	2·4	0·2	0·11		1·9		3	
1·0	4·8	0·4		0·62		5·1		10
1·5	7·2	0·7	0·30		10·8		17	
2·0	9·5	0·9		0·75		9·4		19
2·5	11·9	1·1	0·43	1·00	16·6	18·0	26	36
3·5	16·7	1·5	0·71	1·17	30·6	26·5	48	53
4·5	21·4	2·0	0·95	1·23	51·1	29·8	80	60
5·5	26·2	2·4	0·98		54·2		85	
6·5	30·9	2·8	1·06	1·30	63·8	35·2	100	70
7·5	35·7	3·3	1·01	1·33	57·5	37·5	90	75
8·5	40·4	3·7		1·35		39·4		79
9·5	45·1	4·1		1·36		40·0		80
10·5	49·9	4·6		1·37		41·5		83
11·5	54·7	5·0		1·38		42·0		84
18·5	88·0	8·1		1·42		46·3		93
28·5	135·3	12·4	0·91		47·3		74	
38·5	183·1	16·8	0·99		54·9		86	
48·5	231·0	21·2	1·02		58·7		92	
98·5	468·5	43·0	1·00	1·46	56·2	50·0	88	100

C. Remarks

(1) It was found necessary to average the results from several plates to remove inconsistencies due to source fluctuation. This was done in the above example.

(2) It was not considered practicable to obtain precise information upon the change of line resolution with slit width. Visually, however, it was confirmed that the loss of resolution with increasing slit width is more rapid for non-coherent than for coherent illumination.

Acknowledgments—The co-operation of the Chatham, Glascoed, Springfields and Windscale outstations of the Inspectorate is gratefully acknowledged for the loan of slits for study and calibration. Acknowledgment is also made to Miss J. A. Sayer

VOL 5 1952/

and Mrs. N. WALLER for much of the earlier experimental work and to Mr. F. W. J. GARTON, under whose direction the investigation was carried out.

Thanks are due also to *Hilger & Watts Ltd.*, *Applied Research Laboratories* and *Jarrell-Ash Co.* for permission to publish data relating to slits manufactured by them.

Acknowledgment is made to the Chief Scientist, Ministry of Supply, for permission to publish this paper.

Crown copyright reserved; reproduced with the permission of the Controller of H. M. Stationery Office.

Summary

The importance of an accurate calibration of a spectrograph slit is demonstrated by a discussion of the effect of slit width upon the intensity and resolution of the spectrum. More rigid standardisation of slit widths for analytical purposes is recommended.

Casual observations over a long period have suggested that slits often show departure from the nominal calibration, and the results obtained confirm this view.

A diffraction pattern method proposed by PREUSS for the determination of slit widths has been investigated, with particular reference to the range 0–50 μ, in comparison with other methods, and the results obtained show close agreement.

Results are given for 24 slits, covering 6 different types of mechanism, and a study of the precision obtainable shows that the standard error is approximately 0·5 μ on the zero estimation and approximately 0·05 μ on the drum calibration.

References

[1] WADSWORTH; Phil. Mag. 1897 **43** 317. [2] SCHUSTER, A.; Astrophys. J. 1905 **21** 197. [3] VAN CITTERT, P.-H.; Z. Phys. 1930 **65** 547. [4] CROZE, F.; Groupement pour l'Avancement des Methodes d'Analyse Spectrographique. Report of 9th Congress. 1948, pp. 65–82. [5] SAWYER, R. A.; Experimental Spectroscopy, p. 106. London 1945. [6] HARRISON, G. E., LORD, R. C. and LOOFBOUROW, J. R.; Practical Spectroscopy, p. 122. New York 1948. [7] LORD RAYLEIGH; Wave Theory. Encyc. Britt. 9th Ed. 1888 **24**. [8] TWYMAN, F.; Metal Spectroscopy, p. 72. London 1951. [9] PREUSS, E.; Spectrochim. Acta 1950 **4** 212–217. [10] SAWYER, R. A.; Experimental Spectroscopy, pp. 47–50. London 1945. [11] HARRISON, G. R., LORD, R. C. and LOOFBOUROW, J. R.; Practical Spectroscopy, pp. 36–38, 96 and 104. New York 1948. [12] TWYMAN, F.; Metal Spectroscopy, pp. 70–73. London 1951. [13] BRODE, W. R.; Chemical Spectroscopy, p. 46. New York 1943. [14] BALY, E. C. C.; Spectroscopy, Vol. 1, pp. 43–47. London 1929. [15] FOLLETT, D. H.; J. Sci. Instrum. 1936 **13** (7) 221–228. [16] BALY, E. C. C.; *loc. cit.* p. 43. [17] BALY, E. C. C.; *loc. cit.* p. 44. [18] DAVIS, H. M. and WEBB, R. J.; Spectrochim. Acta 1950 **4** 13–20. [19] Analysis of Aluminium and it Alloys, p. 14. Brit. Alum. Co. Ltd. London 1943. [20] WALSH, A.; Spectrochim. Acta 1950 **4** 47–56. [21] DUFFIEUX, M. *et al.*; Ann. de Phys. 1944 **19** 355–395.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 278 to 285. Pergamon Press Ltd., London

Evaluation in spectrographic analysis

A Note on the Application of the Nomographic Method to Spectral Densities Lying off the Straight Line Portion of the Normal Emulsion Characteristic

W. J. PRICE

Spectrographic Department, British Cast Iron Research Association*

(Received 28 April 1952)

Introduction

In the internal standard method of evaluation, a working graph plotted as log deflection ratio (L.D.R.) against log of concentration of minor element gives an index value which is independent of the gamma of the emulsion, but has a slope which is directly proportional to the gamma. Variations in gamma, therefore, would have the effect of rotating the graph about its index value, and unless the standard spectra and working spectra are photographed on emulsions having the same gamma, incorrect results are given.

The nomographic procedure for the evaluation of spectrographic results [1] was evolved to correct completely for variations of gamma across one plate and from plate to plate.

It is essentially a three-line method and uses two line-pairs giving parallel straight line graphs. In the paper referred to it was shown that if the L.D.R. values given by the two line-pairs were joined by a straight line, then this would cut the concentration axis at the point corresponding to the correct concentration value. This property was proved to be rigorously true whatever the slope of the graphs (provided, of course, that the index values were correct). It was further suggested that the graphs might take the form of vertical lines through the index values marked with the scale of L.D.R. values, thus forming a nomograph which would be valid for all values of gamma and therefore for all emulsions. Some results proving this point were quoted.

The conditions under which parallel straight line working graphs were obtained were:

(i) Linear relationship between density and concentration functions employed. (In this case it was stated that line densities should be limited to those falling on the so-called straight-line portion of the Characteristic Curve.)

(ii) Only one line of the minor element should be used, and therefore line pairs should be formed either by this element line in conjunction with two internal standard lines, or by the element line in conjunction with one internal standard line with a neutral step filter operating on either.

An empirical procedure described by SANDERS [2] was based on a similar principle, but gave, not a correct result, but a figure biased in favour of the correct result. No limitations were imposed as a rigorously accurate figure was

* Now at the Spectrographic Department, Magnesium Elektron Ltd., Clifton Junction, near Manchester.

not claimed, but it may be shown theoretically that the greater the deviations from the ideal conditions laid down for the first procedure, the greater the error expected in the second.

The first procedure has been in use in the B.C.I.R.A. laboratories and elsewhere since its inception and has proved perfectly reliable within the conditional limits stated. The first of these limits—densities confined to linear portion of the characteristic curve—has been the subject of the only criticism of the method. However, good results have been given when this limit has been exceeded.

The purpose of the present paper is to show how the nomograph is affected when densities off the linear portion of the characteristic curve are used, and also how the method may be extended to cover a considerably wider range of intensities than was originally thought possible.

Non-linearity correction by nomograph

One of the more satisfactory methods for obtaining the characteristic curve of an emulsion is by way of the preliminary curve of CHURCHILL [3]. Instead of using two iron lines of known relative intensity at different spectrum density levels, this method is considerably simplified by the use of a neutral two-step filter. It is not necessary to know exactly the transmission values of the steps of the filter, and the preliminary curve is obtained by plotting densities of the unfiltered portions as abscissae and filtered portions as ordinates for a number of spectral lines covering the complete intensity range in the wavelength region to be calibrated. The characteristic curve may then be drawn from the preliminary curve exactly as described by CHURCHILL [3] and SCHMIDT [4]. This procedure has two advantages over CHURCHILL's original procedure: (i) it is quicker, since only one spectrum (any spectrum) is needed, and (ii) the relative intensity of filtered and unfiltered portions of a line must be constant whereas that of two separate lines may depend upon excitation conditions.

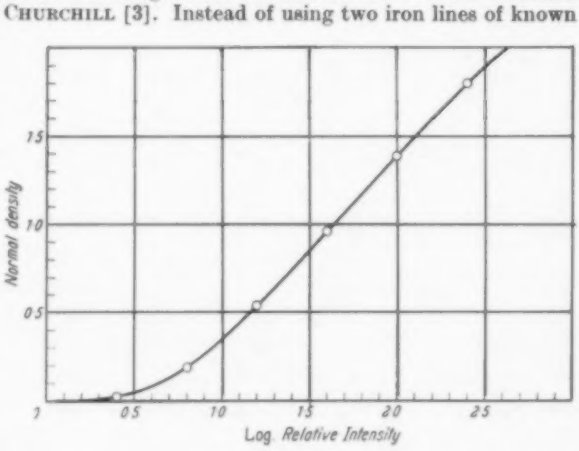


Fig. 1.

The characteristic curve drawn in this way for the 2880 Å region for *Kodak* B.10 plates is given in Fig. 1. It will be seen to be linear over the density range 0·5–1·7, which corresponds to the deflections 16 cm–1 cm, assuming a 50 cm clear plate reading. Theoretically, therefore, no deflection greater than 16 cm should be used with the nomographic method of evaluation. In actual fact, readings as high as 25 cm have been used without significantly affecting the results.

The reason is that the nomograph can give a *partial* correction for density readings falling off the straight line portion, and this is explained qualitatively as follows:

The effect of exceeding the straight line limits is the same as that which would be produced by an unequal gamma variation for the three lines involved, the operative gamma decreasing from the most dense to the least dense of the lines employed.

The negative error in the one line pair is not exactly offset by the positive error in the other line pair as is the case when the nomograph is functioning correctly, but a small residual error remains, the magnitude of which depends on the amounts by which the straight line limit is exceeded by each of the three lines.

This is illustrated in Fig. 2, which shows a nomograph drawn for one analysis line, denoted by A, and two internal standard lines, S_1 and S_2. Under normal conditions the log deflection ratios (ΔD) of the two line pairs are given by P and Q, and the correct result is obtained at R, the point at which the straight line PQ cuts the log concentration axis.

The nomograph is left as a pair of working curves for the sake of simplicity. If the densities of the three lines are related as $S_1 < A < S_2$ then there are three possible cases to consider: (i) S_1 off straight line portion of characteristic, A and S_2 on; (ii) S_1 and A off, S_2 on; (iii) all three lines off.

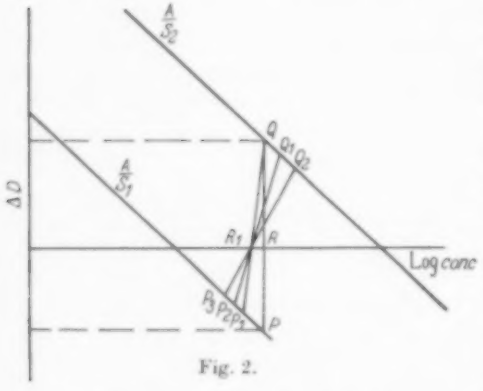


Fig. 2.

In case (i), only the ratio log $\frac{\text{defl. } A}{\text{defl. } S_1}$ will be affected, and this will have a value higher than the correct one—P_1 instead of P. The straight edge between P_1 and Q will cut the concentration axis at R_1 instead of R, giving a negative error of $R - R_1$, which is approximately half the error incurred if only the line pair A/S_1 were used, and the correct result were about half way between the index values. If the correct result falls nearer one of the index values, the error is less, and in the limiting case, if the correct result is at an index value, the error is zero.

In case (ii) both ratios will be affected, log $\frac{\text{defl. } A}{\text{defl. } S_1}$ more so than log $\frac{\text{defl. } A}{\text{defl. } S_2}$ and of course, in the opposite direction. The two points given on the nomograph will therefore be represented by P_2 and Q_1 and the straight edge joining them will cut the concentration axis at a point near to R_1.

In the third case, both ratios are affected, more so than in case (ii), but in the same relative directions. The points corresponding are represented by P_3 and Q_2, and the straight edge joining them will cut the concentration axis again somewhere near R_1.

Similar arguments apply in the case where the analysis line falls outside the standard lines, and it appears that in all cases a large measure of correction for underexposure is given. The results read from a single line pair will, of course, be considerably in error.

To illustrate the foregoing deductions, a homogeneous sample was given duplicate exposures of 180, 60 and 30 sec, the spectra being taken through a neutral filter of transmission 100% and 30%. In this way, similar spectra were obtained for a range of density levels. The logarithms of the microphotometer readings for the lines Si 2881 and Fe 2876 and 2874 are given in Table 1, column 2, those off the linear portion of the characteristic curve being marked by asterisks. The corresponding log deflection ratios are given in columns 3 and 4, those affected by "non-linear" readings being also marked by asterisks.

VOL 5 1952/

The results obtained by evaluating these from a standard nomograph for these two line pairs are given in Table 1, column 5 while the results that would have been obtained by evaluation from the separate line pairs are given in columns 2 and 3. It can be seen that a considerable correction is obtained by using the nomograph even in the extreme case when the densities of all the lines lie outside the linearity limits of the emulsion characteristic.

The example given here is extreme, in that the index values used are abnormally far apart, and the sample taken is almost exactly half way between them. Even so, it appears to be possible to take readings up to 25 cm without affecting the results for practical purposes.

Where the index values of the nomograph are closer together, or where the concentration being estimated lies nearer one of the index values, it should be possible to use readings higher than this value.

A more normal case is given in Table 2. A series of twenty-two determinations of nickel in cast iron is shown, with the nickel line Ni 3101 sometimes falling off the linear part of the *H* and *D* curve, and one iron line, Fe 3083, generally off.

The results obtained using the ordinary nomograph are given in column 3, and those obtained from an intensity calibration of the emulsion in column 5. These figures are in sufficiently good agreement to show that the nomographic method provides a satisfactory accuracy up to a log deflection value of 25 cm.

Table 1

1		*2*			*3*		*4*		*5*	*6*
Exp.	*Filter*	Si *2881*	Fe *2876*	Fe *2874*	*2881*/*2876*	%	*2881*/*2874*	%	%	%
180	U	0·350	0·100	0·650	0·250	0·69	1·700	0·65	0·67	0·68
	F	0·760	0·510	1·040	0·250	0·69	1·720	0·62	0·65	0·67
180	U	0·375	0·125	0·670	0·250	0·69	1·705	0·64	0·67	0·68
	F	0·810	0·560	1·080	0·250	0·69	1·730	0·60	0·65	0·67
60	U	0·915	0·640	1·185	0·275	0·65	1·730	0·60	0·62	0·65
	F	1·305*	1·080	1·500*	0·225*	0·74	1·805*	0·49	0·60	0·66
60	U	0·875	0·625	1·165	0·250	0·69	1·710	0·63	0·66	0·68
	F	1·290*	1·065	1·490*	0·200*	0·74	1·800*	0·50	0·60	0·65
30	U	1·150	0·895	1·400*	0·250	0·68	1·750*	0·57	0·62	0·66
	F	1·495*	1·305*	1·630*	0·190*	0·81	1·865*	0·42	0·56	0·67
30	U	1·175	0·920	1·420*	0·255	0·68	1·755*	0·56	0·62	0·66
	F	1·525*	1·340*	1·650*	0·185*	0·82	1·875*	0·41	0·56	0·68

Column 1. Exposure in seconds; U = unfiltered, F = filtered.

Column 2. Log deflections (clear plate 1·700, *i.e.* 50 cm). Readings off normal density/intensity linear relationship marked (*).

Column 3 and 4. Log ratios and single line pair estimations. Those ratios affected by non-linear readings marked (*).

Column 5. Concentrations estimated by normal nomographic procedure.

Column 6. Concentrations estimated nomographically from modified SEIDEL density readings (KAISER'S *P*-function).

Use of Seidel transformation and related functions

It is therefore apparent that the nomograph, in addition to correcting for gamma variations, will give a measure of correction for density values which lie off the straight line portion of the emulsion characteristic. If, however, instead of normal density (defined as the logarithm of the opacity, or for microphotometric work

$\log d_0/d$, where d_0 is the clear plate reading) a blackening function is found which is linear over all, or at least a greater portion of, the intensity range, then this function could equally well be plotted in the nomograph and the range of theoretical accuracy of this procedure increased correspondingly.

Table 2

1	*2*			*3*	*4*	*5*
Sample	*Microphotometer log Deflections*			*Density Nomograph*	*P-function Nomograph*	*Intensity Calibration*
	Ni *3101*	Fe *3091*	Fe *3083*			
Plate 1						
1	1·235*	1·075	1·310*	0·87	0·88	0·88
2	1·215*	1·055	1·295*	0·88	0·89	0·88
3	1·230*	1·080	1·310*	0·89	0·90	0·89
4	1·220*	1·095	1·320*	0·95	0·96	0·96
5	1·195	1·075	1·305*	0·98	0·99	1·01
6	1·215*	1·095	1·320*	0·97	0·97	0·99
7	1·240*	1·085	1·320*	0·88	0·88	0·89
8	1·210*	1·045	1·290*	0·87	0·88	0·88
9	1·270*	1·115	1·340*	0·86	0·87	0·87
10	1·085	1·065	1·290*	1·36	1·36	1·38
11	1·095	1·095	1·290*	1·30	1·30	1·33
Plate 2						
12	1·375*	1·145	1·305*	0·49	0·47	0·50
13	1·386*	1·150	1·308*	0·46	0·45	0·50
14	1·350*	1·110	1·280*	0·49	0·48	0·52
15	1·340*	1·150	1·320*	0·63	0·63	0·64
16	1·330*	1·135	1·295*	0·58	0·57	0·61
17	1·320*	1·130	1·295*	0·61	0·60	0·64
18	1·265*	1·140	1·310*	0·84	0·84	0·85
19	1·290*	1·170	1·325*	0·81	0·81	0·84
20	1·255*	1·125	1·290*	0·80	0·81	0·83
21	1·205*	1·125	1·290*	1·01	1·02	1·01
22	1·210*	1·130	1·305*	1·03	1·04	1·04

Column 1. Sample and plate.

Column 2. Microphotometer log deflections—readings off normal linear range of density/intensity relationship marked (*). Clear plate 1·700 (*i.e.* 50 cm).

Column 3. Evaluation from normal nomograph.

Column 4. Evaluation from nomograph plotted with KAISER *P*-function.

Column 5. Evaluation using intensity calibration of emulsion.

Such a function has been sought in the SEIDEL density function and its variants, which have been described and applied to spectrographic evaluations, notably by KAISER and others [5], [10].

It has been claimed by FELDMAN [6] that when SEIDEL density is plotted against log of relative intensity, a straight line portion results ranging from 4% to 97% transmission (*i.e.*, from 2 cm to 48·5 cm assuming 50 cm clear plate deflection). These results were obtained for *Eastman* S. A. 1 plates at 2600 Å. This has not generally been confirmed, however, and the main property of the function is that it transforms the CHURCHILL preliminary curve (which

VOL 5 1952/

is in reality the differential curve of the characteristic) into a perfectly straight line. This has been confirmed at length and exploited by SCHMIDT [4], PASVEER [7], and NOAR [8], the latter two authors having applied the fact in their own nomograms [7], [9]. However, KAISER [5] has sought to produce a linear density/intensity relationship by using simple combinations of normal and SEIDEL densities.

The generally obtained non-linearity of the characteristic curve when plotted with the SEIDEL function $\log\left(\frac{d_0}{d}-1\right)$ has been confirmed by the writer, but it has also been confirmed that the P-transformation of KAISER [5] gives a linear relationship over a very much larger intensity range than does the normal plot of density.

KAISER's P-function is defined as

$$P = \frac{D+S}{2}$$

where S is SEIDEL density and D is normal density

The characteristic curve when plotted with this P-function is not the same for all plates, but the linear part has been found to extend invariably up to 45 cm (with 50 cm clear plate) and even up to 49·5 cm in some cases. A typical plot is given in Fig. 3. Ordinary deflections are marked on the graph, showing that the linear range extends from 1 cm (or probably less) to about 47 cm. The relative intensity scale shows that at least a forty-fold range of intensities is covered, compared with the ten-fold intensity range generally given by an ordinary density plot.

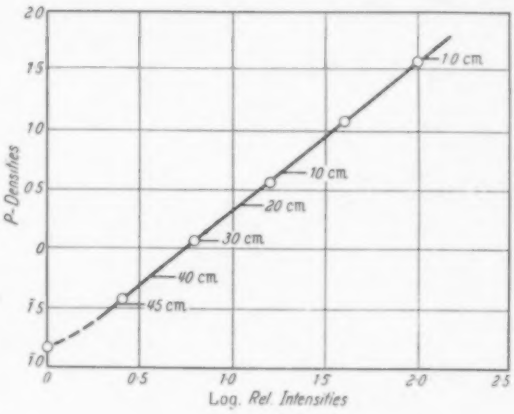


Fig. 3.

The results quoted in the two tables were recalculated using nomographs modified to P-transformed densities. Those in Table 1 are given in column 6 and show a result constant within experimental error for the complete range of deflections on and off the normal density straight line portion.

Modified figures for Table 2 appear in column 4 of that table. It is considered that these figures are probably more accurate than those given by the intensity calibration method, since there is less opportunity for errors in calculation, and a smaller possibility of experimental bias. It is interesting to note that where there is a slight divergence between the two methods, the ordinary nomographic procedure tends to follow the figures given by the P-transformed nomograph.

Practical considerations

The conversion of microphotometer deflection readings may be carried out directly by substituting a P-scale for the ordinary linear or logarithmic microphotometer scale. Alternatively, use may be made of the P-conversion tables given by KAISER in the paper [5] introducing this function. These tables, which convert ordinary densities to P-transformed densitiesare particularly suitable for use with the

logarithmic microphotometer scale. If a table of conversions is to be prepared, the formula giving the value $P(d)$ for a deflection d is:

$$P(d) = \frac{\log\left(\frac{d_0}{d}\right) + \log\left(\frac{d_0}{d} - 1\right)}{2}$$

where d_0 is the clear plate deflection, normally 50 cm. This clear plate reading must, of course, be kept rigorously constant during reading.

It will be obvious that index values will not be affected by the new procedure. The difference in working curves is that these slope in the opposite direction. There-

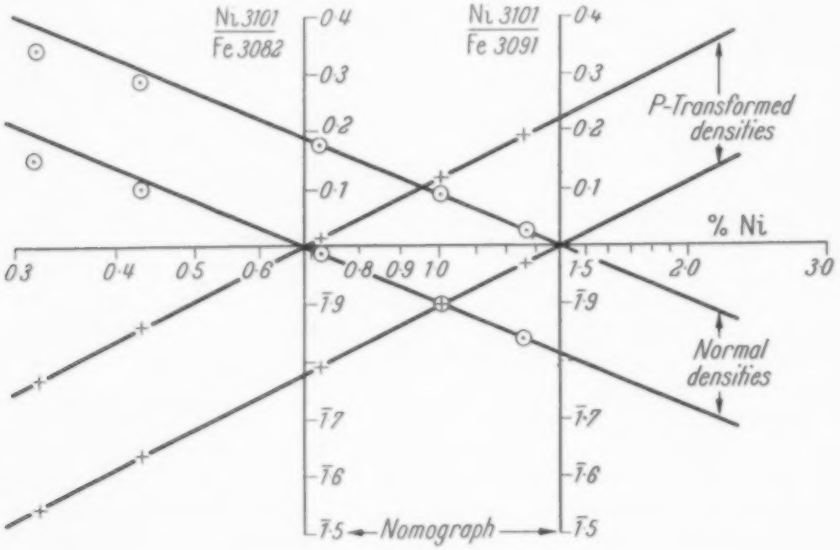


Fig. 4.

fore, if parallel working curves are used as the nomograph, these will slope in the opposite direction and their slope may be obtained by re-calculating for one standard and using the normal index values.

If vertical lines through the index values form the nomograph, this identical nomograph is still used, but the straight edge will be found to slope in the opposite direction.

An illustration of the P-function in standardisation is given in Fig. 4. This shows an ordinary density nomograph with some points *off* the line due their falling outside the linear region of the characteristic curve. The corresponding points plotted as P-transformed densities all fall *on* a straight line.

Conclusion

When the nomographic procedure for evaluation of results in spectrographic analysis was first introduced it stated, for theoretical reasons, that readings falling off the straight line portion should not be used. It is now suggested that the nomograph could be used with readings up to 25 cm.

VOL 5 1952/

The range of the nomograph may be considerably increased by plotting one of the linear density/intensity functions instead of normal photographic densities as ordinates, the function recommended being the KAISER P-transformed density function, for which suitable conversion tables are already published. By using this function the intensity range of the nomograph may be increased from ten-fold to more than forty-fold.

Specimen determinations showing the effect of these procedures on points outside the linearity limits of the normal density/intensity characteristic curve are quoted.

Acknowledgment—The author would like to record his thanks to the Director and Council of the *British Cast Iron Research Association* for permission to publish this work.

Summary

The nomographic method of evaluation was evolved with the object of correcting automatically for changes of gamma across one plate and from plate to plate. This method is theoretically correct provided that a linear relationship exists between the density and intensity functions employed. Since, normally, density differences are plotted in working graphs, the range of the above procedure was limited to the straight line portion of the characteristic curve of the emulsion employed (*i.e.*, an upper microphotometer deflection limit of about 16 cm is imposed, assuming 50 cm clear plate).

The present paper examines the effects arising when the straight line limit is exceeded, and suggests that deflections up to 25 cm may be used with insignificant error. The useful intensity range of this method is further considerably increased by plotting P-transformed densities (introduced by KAISER) instead of normal density values. It is claimed that deflections up to 45 cm may be used with this procedure, increasing the intensity range covered fourfold. Suitable conversion tables are already available in the literature.

References

[1] ARGYLE, A. and PRICE, W. J.; J. Soc. Chem. Ind., 1948 **67** 187–190. [2] SANDERS, C.; J. Soc. Chem. Ind. 1948 **67** 185–187. [3] CHURCHILL, J. R.; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1944 **16** 653–670. [4] SCHMIDT, R.; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1948 **67** 737–744. [5] HONERJÄGER-SOHM, M. and KAISER, H.; Spectrochim. Acta 1944 **2** 396–414. [6] FELDMAN, C.; Analyt. Chem. 1949 **21** 1211 to 1215. [7] PASVEER, W.; Private communication. [8] NOAR, J.; Photogr. J. 1951 **91**B 64–66. [9] NOAR, J.; Photogr. J. 1951 **91**B 99–101. [10] KAISER, H.; Spectrochim. Acta 1948 **3** 159–190.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 286 to 294. Pergamon Press Ltd., London

Intensity scales in spectrographic photometry*

J. McK. Nobbs

Defence Research Laboratories, Adelaide, Australia

(Received 5 June 1952)

Of the methods used to calculate line-pair ratios in spectrographic photometry, that requiring intensity determinations from plate calibration curves appears to be the one most favoured by spectrographers. The main disadvantage of the method is that, in its elementary form, it is tedious and time-consuming, especially when background corrections are made, the time taken to determine intensities with the aid of a calibration curve being longer than that taken to measure the plate with a densitometer.

Various devices to simplify and speed up the procedure have been described, *e.g.*, calculators [1], [2], logarithmic scales [3], modified logarithmic scales [4], [5], and instruments for measuring intensities directly [6], [7], [8]. Of these, calculators, in a variety of forms, are the most widely used.

At Defence Research Laboratories the desired saving has been achieved by replacing the linear galvanometer scales by one reading intensities directly. Details of the original work on the method have been described by Sinclair [9]. In the present paper the results of further investigations into the use of the method are given and devices for increasing its versatility and accuracy are described.

Defects encountered

While the method, as originally described, has given good results over a number of years, during which time some 500000 readings have been taken, various defects have become apparent with continued use.

At first it was hoped that one scale (covering a particular wavelength region) would suffice to fit fairly closely all plates in any one batch, and that only with different batches would other scales be required. Variations within a batch and change of contrast with age of plates, however, made it necessary to have several scales on hand even for one batch. Eventually eight scales were available, drawn at intervals over a period of years, mainly to fit different batches of plates. They bore no simple relationship to one another and, consequently, irregular gaps existed between them. From time to time plates could not be fitted accurately to the existing scales and corrections had to be made, with loss of one of the advantages of the method.

In order to accommodate a wide range of plate types more systematically, it was decided to draw a family of scales covering in regular sequence the range of contrast that experience had indicated was likely to be encountered.

Factors affecting the construction of scales

Early in the work on intensity scales it was found that when a plate in a particular batch would not fit the scale used for most of that batch, the required adjustment

* This is Part 2 of a paper with this title, Part 1 was published in the Journal of the Optical Society of America [9].

for the higher intensities was sometimes different from that for the lower intensities. The calibration curve of scale reading versus true intensity for such a plate very often took the form of two more or less straight lines intersecting at a point in the middle of the useful density range. The plate could, however, be fitted by combining the top portion of one scale with the bottom portion of another.

The point of intersection of the two calibration lines corresponded roughly to the intensity at which, in the graph of linear galvanometer deflection versus intensity on log-log paper, the linear section of the curve met the curved section as shown in Fig. 1.

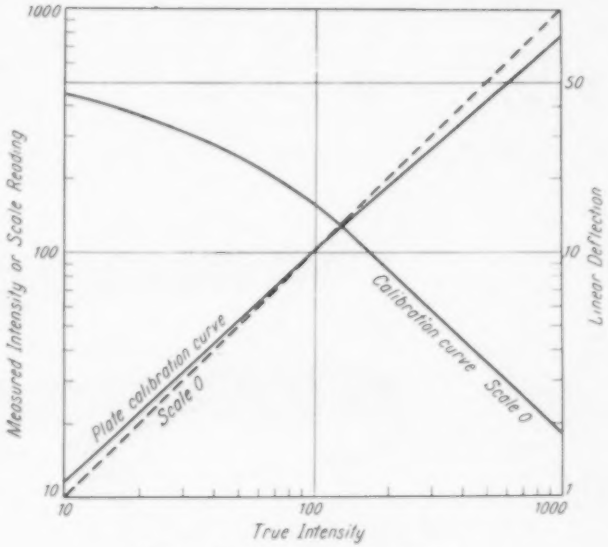


Fig. 1. Typical calibration curves.

The point of intersection was also found to occur at approximately the same intensity (corresponding to a transmission of approximately 30 %) with all plates of the same emulsion, developed under similar conditions. By fixing this point for all scales, and cutting them there, combinations of any two scales could be used.

Statistical survey of calibration curves

Before constructing the family of scales, a statistical survey was made of the calibration curves of some 400 plates, comprising eight different batches used at intervals over a period of several years. The range of contrasts likely to be encountered was thereby determined.

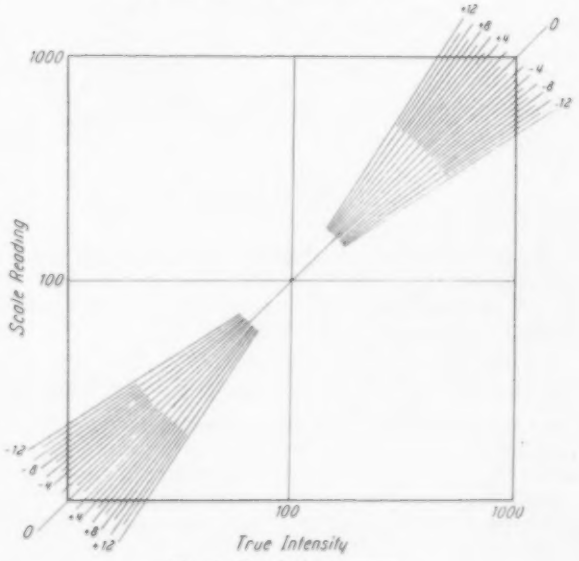


Fig. 2. Deviation curves.

All observations were based on the readings taken with one particular scale (scale 0, Fig. 1; Fig. 5 shows its relation to optical density) which appeared from a preliminary survey to be the one most frequently used. With this scale in the densitometer, calibration curves relating scale reading with true intensity were drawn for all plates. For plates that fitted the scale exactly,

the graph was a straight line at 45°. For plates that did not fit the scale, the graph was usually a straight line of slope departing from 45°; but sometimes was made up of two straight lines with a point of intersection as explained earlier. The angle of deviation from 45° could therefore be used as a measure of the contrast factor of the plate and as an indicator of the scale required to fit it.

Plates were then classified according to the angle their calibration curves made with the 45° reference line, classification being made simpler by drawing a comparison graph, on log-log paper, having a series of lines at 1 degree intervals on both sides of the reference line, the lines being designated +1, +2, −1, −2, etc. as shown in Fig. 2.

Results of the survey are given in Tables 1(a) and 1(b) (see pp. 289).

Fig. 3. Intensity scale unit. For details of the scales see Fig. 4.

From the results of the survey it was concluded that to cover the expected variations in contrast, scales equivalent to the range of deviations from +10 to −6 would have to be drawn, and furthermore, that arrangements to enable combinations of upper and lower portions of two different scales would be required.

Construction of a family of scales

A family of scales was then proposed corresponding to the family of deviation curves of Fig. 2. Three points were fixed for all scales: (i) zero intensity or clear plate reading, (ii) 100 intensity mark or point of divergence, (iii) infinite intensity or zero galvanometer deflection. The positions of the other divisions were obtained first in terms of scale 0 reading which could then be converted to a linear scale reading by reference to the basic curve from which scale 0 was constructed.

Before actually drawing the scales, some consideration had to be given to the following factors: (i) the method of projecting the galvanometer spot on to the scales and (ii) the construction of a device for simply and rapidly bringing into operation any individual scale.

Previously, linear galvanometer scales and the original intensity scales were drawn or printed photographically on a translucent base and attached to the lamp-and-scale stand, the galvanometer spot being projected on to the back surface of the scale. (Some intensity scales

VOL
5
1952/

Tables 1(a) and 1(b). Statistical survey of plate devitations. Plates: Kodak (Aust.) orthochromatic

Table 1(a). Plates from 8 batches. No. of plates = 360

Deviations, degrees	−6	−5	−4	−3	−2	−1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
No. of plates deviating: Intensities >100	0	2	3	6	13	25	55	33	33	18	48	30	32	14	23	17	8
No. of plates deviating: Intensities <100	1	4	3	14	26	47	72	47	53	27	36	10	9	8	3	0	0

Table 1(b). Plates from 1 batch. No. of plates = 76

Deviations, degrees	−6	−5	−4	−3	−2	−1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
No. of plates deviating: Intensities >100	0	0	0	2	7	16	35	10	4	1	0	0	1	0	0	0	0
No. of plates deviating: Intensities <100	0	0	0	0	2	15	18	13	10	6	5	2	2	3	0	0	0

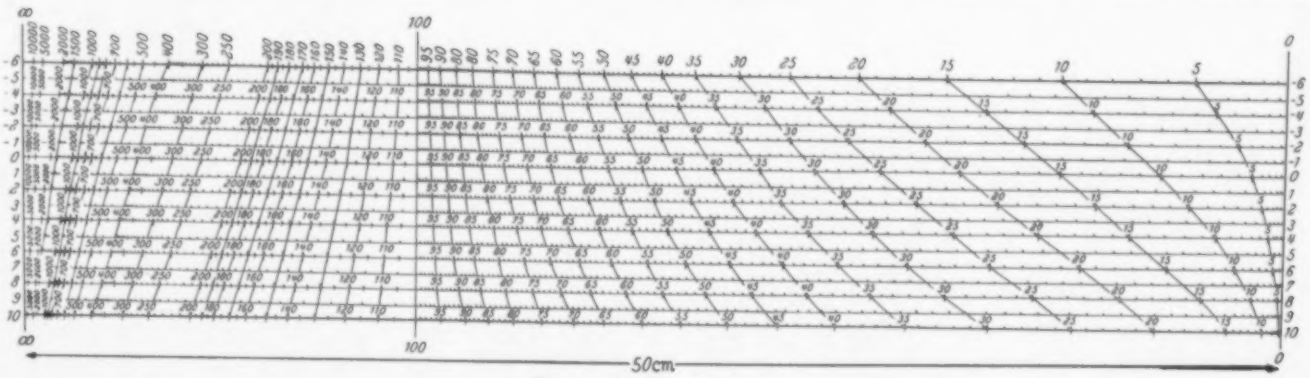


Fig. 4. Intensity scales.

were photographically reduced for use with the *Hilger* Galvoscale Projector.) The drawing of 17 scales in this way would have been tedious and time-consuming and some other method was sought.

Eventually a method was devised that not only simplified the drawing of the scales but also made them easier to use.

The device, illustrated in Fig. 3, permitted all the scales to be drawn on an opaque base, the galvanometer spot being reflected on to their face by means of a mirror. The scales were cut at the 100 intensity mark and each section mounted on a cylinder. The two cylindrical scales so obtained are capable of independent rotation enabling the top half of one scale to be combined with the bottom half of another.

The construction of all the scales as a family, in addition to making the actual drawing of them easier, also permitted the insertion of half of them simply by interpolation. This has been done as shown in the reproduction of the final drawings in Fig. 4.

Use of the scales

For plates whose calibration curves lie between two scales, the maximum error resulting from using the nearest scale would be 2% at an intensity ratio of five. If appropriate line pairs are chosen, intensity ratios greater than five are seldom encountered in metallurgical analysis.

To select the appropriate scale for use with a particular plate, a calibration curve is obtained, using scale 0 with the densitometer. If the calibration curve deviates from 45°, then the scale corresponding to the deviation is selected and used for all other densitometric readings, within the relevant wavelength region, on that plate. With the appropriate scale on the densitometer, the curve becomes a straight line at 45°.

At Defence Research Laboratories plates are calibrated by the line group method, ten lines in a stabilized nickel arc being used in conjunction with one step of a stepped sector, resulting in 20 calibration points ranging in intensity from 1000-8 in the arbitrary units used here.

The calibration curve so obtained covers the wavelength range where the gamma remains approximately constant, that is from 2500–3300 Å, on orthochromatic plates. The scales are also useful for making intensity measurements at wavelengths outside this region. A calibration curve for a particular wavelength is drawn with the aid of a stepped-sector and iron arc, using scale 0 on the densitometer, the curve again taking the form of one or two straight lines. The appropriate scale is then selected as before. With our usual plates, if a plate fits scale 0 for the constant-gamma region, the other scales will cover the wavelength region 2300–4500 Å. Outside the range, translation from a graph is necessary.

The scales have been used for the photometry of plates other than orthochromatic; typical calibration curves are shown in Fig. 5. Incidentally these curves also give an indication of the relative speeds since the source of light used was of constant absolute intensity and exposure times were the same. The scales can be used for plates of any emulsion type developed in any developer provided the appropriate correction procedure is followed.

Plates are sometimes encountered that give calibration graphs that are not straight lines and hence cannot be fitted exactly with a scale; therefore with these it is still necessary to apply corrections. This difficulty, however, arises only occasionally and, even so, obtaining intensities from a graph of true intensity versus reading on intensity scale is less troublesome than from a density-intensity graph as the

VOL
5
1952/

latter usually exhibits more curvature unless modified by some means such as a SEIDEL transformation [5]. In a previous paper [9] two methods of magnifying deviations in a graph and obtaining intensity values from a badly fitting scale without reference to a calibration graph were described. Experience has indicated, however, that most operators prefer to use the simple calibration graph for corrections.

The number of plates giving curved calibration graphs encountered during the statistical survey, and the extent of their curvature, are given in Table 2. The extent of curvature is represented as the slope increase in degrees between 10 and 50 for the lower intensities and between 500 and 1000 for the higher intensities.

When background corrections are made, it is often found that the actual error in analytical results is very much smaller than would appear to be likely with the degree of curvature observed. This has been discussed in the earlier paper [9].

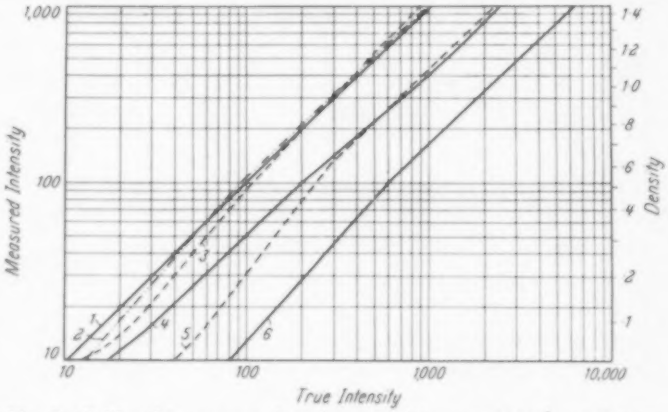


Fig. 5. Calibration curves of various emulsions at 2800 Å. *1* Kodak (Aust.) orthochromatic plates batch 2225; *2* Kodak (Aust.) orthochromatic plates batch 2205. *3* Kodak (England) panchromatic plates P 150; *4* Ilford (England) ordinary plates batch 8988B; *5* Kodak (England) uniform gamma plates batch 1656; *6* Ilford (England) thin film half tone plates batch 7131B.

No thorough investigation has been undertaken to determine why some plates give these abnormal calibration graphs, but it is believed that inconsistent developing conditions are often the cause.

Table 2. Incidence of curvature in calibration graphs

Curvature (slope increase in degrees)	−5	−4	−3	−2	−1	0	1	2	3	4	5
No. of plates, low intensities 10–50 (densities 0·06–0·30)	3	3	6	19	22	265	18	16	5	2	1
No. of plates, high intensities 500–1000 (densities 1·16–1·45)	0	0	3	9	25	286	20	12	3	2	0

Curves obtained with the same emulsion using three different developers at different temperatures are shown in Fig. 6.

The metol developer is that commonly used at Defence Research Laboratories the formula being:—Metol 5 g, sodium sulphite (anhydrous) 25 g, potassium bromide 2·5 g, sodium carbonate 25 g, water 1000 ml. This developer gives a low contrast with clean working characteristics, but the curves given indicate that it is more susceptible to temperature variations than is the metol-hydroquinone type.

Figs. (5) and (6) have been included in this paper, primarily to show how the use of intensity scales facilitates the evaluation of densitometric data. Similar advantages are claimed by users of the modified logarithmic graph paper of Hughes and Murphy [4], and it is interesting to note that the 30% transmission point of the paper, where the logarithmic modifications occurs, is identical with the common

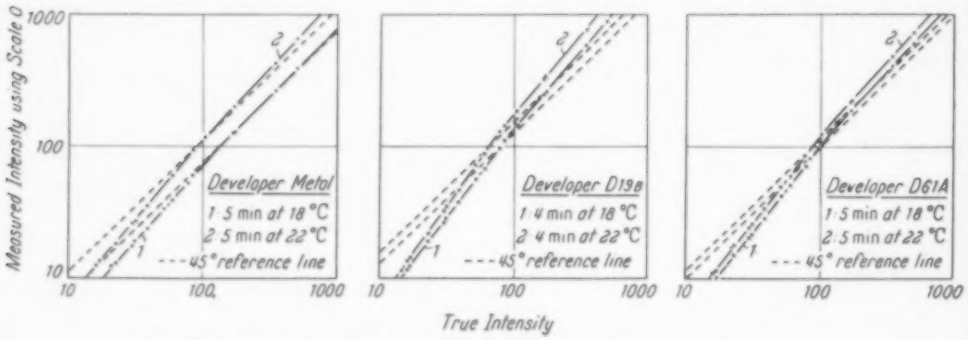


Fig. 6. Calibration curves of orthochromatic plates with various developers.

point of divergence of our intensity scales. One great advantage of our system is that actual intensities are written down as read with no subsequent reference to a graph.

Experience in application

Although the scales have been used for some time in the routine spectrographic analyses of metals and alloys, all the plates exposed since introduction of the new system have been from one batch and variations in contrast unexpectedly small. As a result, the number of scales required to fit the plates have been only a few of those available, therefore the normal practice of indicating the accuracy of spectrographic analyses, namely, the comparison of results of spectrographic and chemical analyses obtained on the same samples, would not give a true indication of the advantage afforded by having so many scales available.

Accordingly, in order to obtain plates for use in testing divergent scales, the developing conditions were varied. For this purpose a number of plates were exposed to a series of spectra from a standard aluminium alloy, together with several calibrating spectra, and then each was cut longitudinally to give two halves. One half was developed under normal conditions, while the second was processed in another developer. The two halves, by exhibiting different contrasts, required different scales for their photometry. Results, given in Table 3, of the intensity ratios of line pairs in the aluminium spectra, show how effective the scales have been in compensating for different contrasts.

Systematically higher rating obtained for the Mg, Cu and Ni lines on plate 964 B are considered to be due to non-uniformity in the emulsion along the length of the plate which is frequently observed and affects particularly ratios of lines widely separated. That it is not due to incorrect calibration is confirmed by the fact that the largest difference occurs with the pair Cu 2824/Al 2669 which has a ratio very near unity and therefore should be little affected by any error in calibration curve.

VOL. 5
52/53

Table 3. Intensity ratios of line pairs obtained from different plates

Plate no.	*Scales*	*Developer*	Fe 2598 / Al 2669		Si 2519 / Al 2669		Mg 2777 / Al 2669		Cu 2824 / Al 2669		Ni 3134 / Al 2669	
			964	*965*	*964*	*965*	*964*	*965*	*964*	*965*	*964*	*965*
964 A and 965A	High 0 Low 0	Metol	3·80	3·75	5·60	5·80	3·25	3·25	1·11	1·14	3·95	4·15
			3·65	3·85	5·80	5·85	3·30	3·25	1·14	1·16	4·20	4·20
			3·75	3·80	5·75	5·80	3·15	3·20	1·12	1·11	4·05	4·05
			3·85	3·80	5·80	5·75	3·15	3·25	1·14	1·14	4·05	3·90
			3·85	3·75	5·75	5·75	3·25	3·25	1·11	1·16	4·00	4·00
964 B	High +3 Low +5	Kodak D 19 B diluted 1 to 1	3·80		5·80		3·30		1·19		4·40	
			3·85		5·85		3·35		1·21		4·25	
			3·80		5·80		3·35		1·20		4·30	
			3·95		5·95		3·45		1·19		4·15	
			3·95		5·95		3·40		1·24		4·25	
965 B	High +2 Low +3	Kodak D 61 A diluted 1 to 1	3·85		5·75		3·20		1·12		4·15	
			3·75		5·80		3·20		1·15		4·15	
			3·70		5·70		3·15		1·16		4·05	
			3·70		5·70		3·20		1·15		3·90	
			3·70		5·70		3·15		1·14		4·15	

The intensity ratios were calculated after first subtracting background, measured in the vicinity of the lines, from line intensities. The composition of the aluminium alloy was Fe 1·07 %, Si 1·70 %, Mg 0·75 %, Cu 2·84 %, Ni 1·03 %. Excitation was by means of a Condensed Arc [10], capacity 16 μF, inductance 5 mH, resistance zero, ignition voltage 300 v. In each case the content of alloying element can be taken as being almost exactly proportional to the line ratio.

Conclusion

It seems that the accuracy of the spectrographic analyses of the metals and alloys received at *Defence Research Laboratories* has not deteriorated through use of Intensity Scales, so it is reasonable to assume that the object of using them, namely, the increase of speed of analyses without loss of accuracy, has been achieved. Increase in accuracy follows from easier reading of intensities and elimination of errors involved in reading graphs.

Acknowledgement—The author is indebted to the Chief Scientist, Department of Supply, Australia, for permission to publish this paper.

Summary

An account is given of the construction and use of a family of Intensity Scales, by means of which the time of spectrographic analyses may be considerably reduced without loss of accuracy. A statistical survey was made of deviations from the norm of calibration curves.

References

[1] Bromelle, N. S. and Clayton, H. R.; J. Soc. Chem. Ind. 1944 **63** 83T–89T. [2] Vanselow, A. P and Liebig, G. F.; J. Opt. Soc. Amer. 1944 **34** 219–221. [3] King, C.; J. Opt. Soc. Amer. 1942 **32** 112–115. [4] Hughes, H. K. and Murphy, R. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1949 **39** 501–504. [5] Honerjäger, M. Sohm, M. and Kaiser, H.; Spectrochim. Acta 1944 **2** (8) 396–416. [6] Langstroth, G. O. and McRae, D. R.; J. Opt. Soc. Amer. 1938 **28** 440. [7] Minneart, M. and Houtgast, J.; Z. Astrophys. 1938 **15** 354. [8] Brown, W. N. and Birtley, W. B.; Rev. Sci. Instrum. 1951 **22** 67–72. [9] Sinclair, D. A.; J. Opt. Soc. Amer. 1944 **34** 689–693. [10] Sinclair, D. A.; J. Opt. Soc. Amer. 1948 **38** 547.

VOL
5
1952

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 295 to 307. Pergamon Press Ltd., London

A photoelectric apparatus for spectrochemical analysis*

J. M. NAISH **, M.Sc., A.R.C.S., and W. RAMSDEN ***, B.Sc., A.R.C.S.

Communication from the British Non-Ferrous Metals Research Association

(Received 29 May 1952)

I. Introduction

In recent years, several different types of photoelectric equipment for spectrochemical analysis have been developed. With these, it is claimed, analyses can be carried out more rapidly and with higher accuracy than is possible by photographic methods. Two types of equipment may be distinguished:

(i) Multi-cell systems, in which a number of photocells are placed behind the focal plane of a spectrograph, each cell receiving a monochromatic radiation, selected by a fixed slit and deflected to the photocell by a mirror.

(ii) Two-cell assemblies, in which only two spectrum lines at a time are compared, different line-pairs being examined during separate exposures or at different times during the same exposure. The movement of the photocells and slits to receive various line-pairs may be accomplished either manually or mechanically.

VOL. 5 52/53

Assemblies of the first type, which are preferable for routine analysis of a particular alloy containing many components, have been described by HASLER [1], [2], [3] (for aluminium alloys, steels, or zinc die-casting alloys), SAUNDERSON [4] (magnesium) and by COHEUR and HANS [5] (steel).

The systems described by the first two authors are commercially available, a complete installation costing upwards of £10,000. Equipment of the second type, which can be used with prism spectrographs, and which is rather more flexible in its application, besides being cheaper, has been described by BOETTNER and BREWINGTON [6] (magnesium alloys), NAHSTOLL and BRYAN [7] (magnesium alloys), DIEKE [8], [9] and CROSSWHITE [10] (research purposes), GUIBERTEAU [11] (aluminium alloys), ORSAG [12], [13] (aluminium alloys), and BYLUND and RUDBERG [14] (silicon in steels). An apparatus of the latter type comprising a photocell adapter for a *Hilger Littrow* or *Medium Quartz* spectrograph has been developed in the Association's laboratories and is described in an earlier paper [15].

The methods of intensity measurement used in these direct reading spectrographs are:

(i) Integrating methods, the photocurrent charging a condenser during exposure. The charge may be measured directly, using a high-impedance bridge circuit, or may be allowed to leak through a fixed resistance (the time taken for the voltage to drop to a certain value being recorded), or may be used to operate a counting device a large number of counts being obtained for each exposure. These methods

* The work described in this paper was made available to members of the B.N.F.M.R.A. in a confidential research report issued in June 1951.

** Formerly Investigator, B.N.F.M.R.A., London, now at the Royal Aircraft Establishment, Farnborough.

*** Investigator, B.N.F.M.R.A., London.

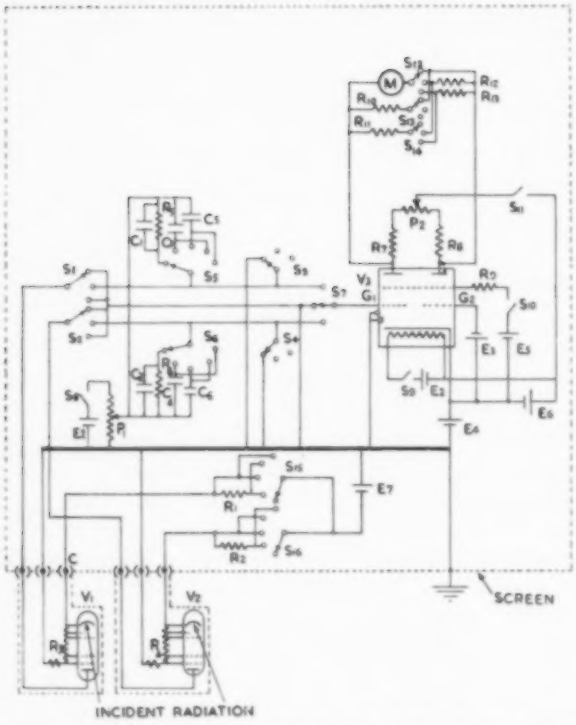


Fig. 1. Schematic diagram of photoelectric measuring circuit.

Components: R_1 R_2 200 KΩ, 1 w; R_3 R_7 Ten 100 KΩ resistors, in series; R_4 R_6 50 MΩ, ½ w; R_5 5 KΩ; R_8 10 KΩ; R_9 1·2 KΩ; R_{10} 25 KΩ; R_{11} 10 KΩ; R_{12} 50 KΩ; R_{13} 1 MΩ; P 0–10000 Ω. Voltage Divider. Type A–201.D. (Muirhead) "Balance"; P_2 500 Ω. Potentiometer. "Zero adjustment". (B.E. Resistor Co.); C_1 C_2 0·02 μF (paper); C_3 C_4 0·2 μF (T.C.C. "Plastapack"); C_5 C_6 1·0 μF. (T.C.C. "Plastapack"); E_1 9 v Dry battery (Ever Ready Co.); E_2 4 v Accumulators; E_3 4·5 v Dry battery; E_4 4·0 v Dry battery; E_5 6·0 v Dry battery; E_6 7·5 v Dry battery; E_7 900 v Dry battery Ever Ready Co. Type B104. Alternatively "Cintel" Stabil- ised Power Pack. Type 2000/1; M. Cambridge Spot Galvanometer. 560 Ω 190 mm/microamp; V_1 V_2 R.C.A. 1P28 Electron Multiplier Photocell; V_3 Ferranti DBM 4 A Double Electrometer Tetrode; S_1 S_2 S_3 S_4 4 pole 3-way switch-ceramic insulation—"Exposure Control"; S_5 S_6 2 pole 5-way switch-ceramic—"Operation Selector"; S_7 1 pole 3-way switch-ceramic—"Channel Selector"; S_8 S_9 S_{10} S_{11} 1 amp switches; S_{12} S_{13} S_{14} 3 pole 3-way Yaxley switch—"Galvanometer Sensitivity"; S_{15} S_{16} 2 pole 5-way switch-ceramic—"Photocell Sensitivity"; C Co-axial connectors—(Polythene insulation) (Belling-Lee).

give a measure of the total energy radiated in a particular wave-length during the exposure time.

(ii) "Averaging" methods, the potential drop produced by the passage of the photocurrent through a resistor being amplified and recorded. The accuracy obtainable by this method is not normally as high as that obtainable by method (i), due to the fluctuations which occur in the intensity of a spectrum line and in the ratio of the intensities of two lines during one exposure, and also from one exposure to another, even when the mean photocurrent over several seconds is measured.

It is however, convenient to be able to use both methods of photocurrent measurement, (i) being used mainly for analysis, and (ii) when setting up the photocells on spectrum lines and for observing fluctuations in the light output from spectrographic source units.

In the following sections, measuring equipment using both the above techniques, which has been developed for use with the Association's two-cell adapter, is described, and the results obtained in the applications of this equipment to measurements on steady light sources, and to spectrochemical analysis of a typical aluminium alloy, are discussed. Comparisons are made of the accuracy and speed obtainable in analysis (although the latter was not a major consideration in design) with the results obtained by conventional photographic techniques, and by other workers using photoelectric equipment.

VOL 5 1952/

The development of the apparatus, and some preliminary tests on its application, were carried out by the first author. Modification to the apparatus which resulted in improvements in its precision as a measuring device, together with a more detailed examination of its performance, were carried out by the second author.

II. Measuring equipment

Of the different types of integrating circuit outlined above, that employing direct measurement of the charge built up on the condenser requires the simplest form of auxiliary equipment, provided that components with sufficiently high leakage resistance and low dielectric loss are available. Preliminary experiments showed that commercially available components, *i.e.* switches with ceramic insulation and condensers with polythene insulation, used with a double electrometer tetrode valve, would fulfil these requirements, and the circuit shown in Fig. 1 was developed, using these components.

Two R.C.A. Type 1P28 photocells are used, sited in housings on the photocell adapter mounted on a *Littrow* spectrograph. The bases of the photocells were removed to minimise external leakage currents, the resistor network supplying the dynode voltages being soldered directly to the electrode leads and the space between the resistors being filled with "Okerin" wax. The resistor network is surrounded by a conical brass shield, one end of which carried the screened conduit containing the cell voltage supplies and the output lead, the other end being bolted to the cell housing, thus providing complete electromagnetic shielding for the photocell.

The output current from each of the photocells V_1 and V_2 can be switched by the three-way switches S_1 and S_2 either to flow to earth, or to produce a potential difference across a resistance or a condenser. The type of operation desired, either "profiling", the current developing voltage across a resistance, or "integrating", the photocurrent charging one of two condensers, is selected by the five-way switches S_3 and S_4. When integrating, the integration period is terminated by the switches S_3 and S_4.

The voltage developed across the resistance or the condenser in each channel can be applied to G_1, the signal grid of the double electrometer tetrode valve V_3, by the three-way switch S. The valve is arranged in a bridge circuit with a sensitive galvanometer M connected across the anodes. On application of the signal voltage, negative with respect to earth, to the grid G_1, the bridge circuit becomes unbalanced, the voltage drop across R_7 being reduced, and a current flows through the galvanometer. A balance is restored by adding a voltage of opposite sign in the grid circuit by means of the voltage divider P_1. By this means the magnitude of the voltage on each condenser can be determined to 1 mv in 10 v. Three sensitivity ranges are provided in the galvanometer circuit enabling a rough balance to be found without overloading the galvanometer.

The anode current-versus-grid voltage and anode current-versus-filament voltage characteristics of the valve were investigated in an attempt to find operating conditions which would compensate for changes in anode and screen voltages and filament current. It was found impossible to obtain conditions for complete compensation and operating conditions were selected, based on preliminary experiments, at which the effects were a minimum, and gave satisfactory stability in practice.

III. Performance of measuring equipment

1. Electrical Measurements

The deflection sensitivity of the bridge circuit on the three ranges used is, in terms of the signal voltage applied to the electrometer grid G_1.

Range 1: 0·05 mm/mv
Range 2: 0·8 mm/mv
Range 3: 4 mm/mv.

The deflection is proportional to the voltage input on ranges 2 and 3 so that, if necessary, a partial null method can be used and the out-of-balance voltage observed on these ranges.

As the resistance of the profiling network is 50 Megohm, the sensitivity, in terms of the photocell output current which can be observed, is, on the most sensitive range, 2 mm/10^{-11} amp or, for a 50 sec integrating time using a 0·2 μF condenser, 1 mm/10^{-12} amp.

For use as a null detector, only zero shifts are of importance, and these are small after the equipment has been switched on for some time (~30 min) being of the order 2 mv/hr. The switching arrangements enable any necessary zero adjustment to be made during the integrating period.

It is important that the condenser should not lose appreciable charge during the course of measurement. The time constant of the various leakage paths associated with the condenser was investigated with the condenser connected in the bridge circuit. Using a condenser of 0·2 μF, charged to 5 v, a time constant of $1 \cdot 10^6$ sec was obtained. Thus, if measurements are made within one or two minutes of integration, no voltage loss greater than 1 mv should occur. Dielectric absorption, *i.e.* retention of charge after discharging, could not be detected in the condensers.

It is considered that when the zero adjustment is made between consecutive voltage measurements, the precision of voltage measurements is 1 mv, corresponding to a photocell output current of $2 \cdot 10^{-11}$ amp when "profiling", and of $4 \cdot 10^{-12}$ amp when integrating for 50 sec with, 0·2 μF.

2. Photometric Measurements

(A) Photocell properties

The precision with which the measurement of light intensity may be made with electron multiplier photocells is limited by the statistical fluctuations in dark current and photocurrent which occur, and also by systematic changes in the general level of both dark current and sensitivity, resulting from changes in atmospheric temperature and humidity, as a result of strong irradiation, and from changes in the supply voltages.

(i) *Statistical effects*

The standard deviation, due to accidental fluctuations, of a signal of n photoelectrons per second, integrated over t seconds, is given by

$$S = \frac{1}{\sqrt{nt}}$$

If a gain of $5 \cdot 10^5$, not subject to fluctuations, is assumed for the multiplying stages, and an integrating time of 50 secs, the minimum output currents for coefficients of variation of 0·1 % and 1 %, will be about $2 \cdot 10^{-9}$ amp and $2 \cdot 10^{-11}$ amp respectively. The precision of the electrical measurements for these currents is, on the most sensitive range, 0·2 % and 20 % respectively.

It appears, therefore, that above about $5 \cdot 10^{-9}$ amp the error due to statistical fluctuations of the output current is greater than the error of voltage measurements and vice versa. This estimate may be reduced due to fluctuations in the amplification factor, produced, for example, by stray gaseous ions in the photocell.

(ii) *Dark current*

Measurements on several *R.C.A.* 1P28 and *Mazda* 27M3 type photocells showed dark currents in the range $2 \cdot 10^{-8}$–$2 \cdot 10^{-7}$ amp at a voltage of 90 v/stage. These currents are too high for analytical purposes, being of the same order as the photocurrents produced by comparatively strong spectrum lines. A considerable descrease in dark current was observed after cutting away the ebonite bases of the cells—"de-basing"—and two 1P28 cells were obtained with the following characteristics.

Table 1. Dark currents of de-based 1P28 photocells

Photocell	*Dark current*	
	75 v/stage amp	*90 v/stage amp*
No. 1 . .	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
No. 2 . .	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$

The dark currents are due partly to thermionic emission from the photocathode, and partly to surface and volume leakage in the glass envelope. Estimates of the leakage component, based on measurements of dark current and sensitivity at different dynode voltages, indicated a leakage resistance of 10^{13} Ω for the base of each photocell. Measurements on *Mazda* 27M3 type cells did not show a satisfactory reduction of dark

current on de-basing, although selected 27M1* type photocells (Range 6000–3500 Å) have shown dark currents of less than $5 \cdot 10^{-9}$ amp for based cells, with sensitivities of the order 50 amp/lumen, considerably higher than average.

Large variations in the dark current have been found to occur immediately after switching on the high voltage supplies, but after about one hour a comparatively stable value is reached. Slow changes of the order of 5% per hour may then occur, probably due to changes in atmospheric temperature and humidity. This effect is minimised by taking dark-current readings at half-hourly intervals when the equipment is continuously in use, the dark current readings being subtracted from all intensity measurements.

(iii) *Sensitivity*

(a) *Fatigue*—During continuous irradiation, electron multiplier photocells show "fatigue" effects [16], [17], the output current decreasing with time, and approaching a steady value; on removal of the irradiation, recovery proceeds at a rate approximately ten times slower than the fatigue rate. In order to decrease the magnitude of this effect, it has become customary, in commercial direct-reading spectrographic equipment, to irradiate the photocells by an auxiliary light source in the intervals between measurements, so that during analysis the photocells are in a stable "fatigued" state. Tests made with the present equipment have shown that fatigue effects at output photocurrent levels of 10^{-7} amp are of magnitude less than 0·5% during irradiation for 1 hr, so that continuous irradiation is unnecessary in this equipment.

(b) *Effect of voltage changes*—The gain of photocells of this type is very susceptible to changes in the dynode voltages, varying at the rate of 1% per volt at an overall voltage of 900 v, so that a high degree of stability in the supply voltage is required for absolute intensity measurements. However, for comparison of intensities, only the differential change in sensitivity between the two cells is of importance, since both are supplied from the same source, and this has been found to be as low as 0·02% per volt at 900 v for the two photocells used. A stability of 0·1% in the supply voltage to the dynodes, which can be obtained with commercially available stabilised high voltage equipment, is therefore satisfactory.

(c) *Wavelength range*—The wavelength range over which the photocells show useful sensitivity is of importance. Commercially available antimony-caesium photocells show a maximum sensitivity in the wavelength range 3500–4500 Å, dropping rapidly to zero at 6000 Å on the long wavelength side. At shorter wavelengths the sensitivity is limited chiefly by absorption in the envelope, cells with lead glass envelopes cutting off at 3100 Å. Photocells of the 1P28 type, in which a special ultraviolet transmitting glass envelope is used, show appreciable sensitivity at 2200 Å. Both the cells (1P28) used in the present equipment showed low sensitivity at 2100 Å, the zinc line at 2099·9 Å being detected while sparking a zinc specimen.

(B) Precision of Comparison of Light Intensities

In order to determine the precision with which two radiations at different wavelengths can be compared, using a *Littrow* spectrograph with the photocell adapter and electrical equipment described above, a tungsten lamp run at a constant voltage was used as a stable light source. The lamp was set up on the optical bar of the spectrograph, the photocell housings being set at wavelengths of 4500 Å and 3500 Å respectively. Before taking readings the electrical equipment was run for one hour. Then ten measurements were made over a period of one hour; for each measurement the photocells were exposed to the radiation for 10 sec without integration, then the photocurrents were integrated for 50 sec. During alternate exposures, a B.N.F. General Purpose Source Unit was run near the equipment to test the efficiency of the screening and earthing systems and to simulate analytical conditions as far as possible.

* Data supplied by Mr. S. RODDA, Edison Swan Electrical Company Limited.

The coefficient of variation of the ratio of the readings was found to be 0·1%, similar to that obtained by Coheur [5] using a tungsten lamp, and thus appears to be representative of photoelectric measuring equipment using integrating methods at comparatively high photocurrent levels (10^{-7} amp). Later work showed that the photocurrents encountered in the measurement of the intensities of weak spectrum lines were of the order 10^{-9} amp, and the coefficient of variation of the apparent intensity ratios was determined at this current level, using the tungsten lamp. After corrections had been made for the variations of the dark current throughout the series of measurements, a value of 0·35% was obtained. This is of the same order as the precision of electrical measurements at this current level.

(C) Effect of Source Movement on Apparent Intensity Ratio

The above estimate of the standard deviation with which intensity comparisons can be made was obtained using a steady, stationary, light source.

In spectrographic analysis, the effective position of the light source may change during an exposure, since consecutive discharges may appear at opposite extremes of the gap, and also from one exposure to another, due to errors in setting up the electrode system. These effects may result in a change in the amount of energy incident at each secondary slit, and also in the part of the photocathode which is irradiated, from one occasion to another, and hence in an apparent change in the ratio of the intensities radiated at two wavelengths by the light source.

In an attempt to determine the magnitude of any such effects occuring in the present equipment, measurements were made of of the apparent intensity ratio at two wavelengths, for several positions of the tungsten lamp in the plane perpendicular to the optical axis, the mirrors being rotated to give maximum photocurrents with the source on the optical axis. It was found that a 2 mm displacement of the electrodes, horizontally or vertically, could produce changes of 10–20% in the apparent intensity ratio of the two radiations. The unexpected magnitude of the effect cannot result from real changes in the spectral energy distribution in the focal plane and can only be caused by movement of the incident radiation over the cathode of the photocell, the sensitivity of this type of electron multiplier photocell being known to vary appreciably over the surface of the photocathode [18]. This explanation was confirmed when experiments were carried out at several settings of the mirror in the photocell housing, the magnitude of the effect varying appreciably at different settings. The magnitude of the effect was also found to vary appreciably with the entrance slit width used, decreasing at narrow slit widths (0·015 mm), when the aperture of the lens was more completely filled as a result of diffraction at the entrance slit.

It was found possible, by empirical adjustments to the position of the mirrors in the photocell housing, to find settings at which the effects were small and of the same sign for each photocell, a displacement of the source of 2 mm in any direction perpendicular to the optical axis producing a change of less than 1% in the apparent intensity ratio. These settings were used in the application of the equipment to routine analysis, and were found not to require alternation in the wavelength range 5000–3400 Å.

VOL 5 1952/

IV. Application to spectrochemical analysis

1. Experimental Conditions

Preliminary measurements on the reproducibility of the intensity ratio of two lines in the spectrum of a mercury discharge lamp showed that, while consecutive readings agreed to within 2%, there was a drift of the average intensity ratio with time, due to temperature changes in the spectrograph. The magnitude of the drift was dependent on the width of the slit in the photocell housing, being of such magnitude as to make routine analysis impracticable at a slit width of 0·1 mm, and of negligible magnitude at 0·2 mm. The latter slit width was used in analysis, although the minimum resolvable wave-length separation was increased to 2 Å at this slit width, compared with 1·5 Å previously obtained [15] at 0·1 mm slit width.

The width of each photocell housing (32 mm) prevented the simultaneous examination of spectrum line pairs closer together than 150 Å at 3000 Å so that, since many of the line pairs used in photographic work are closer than this, a comparison of photographic and photoelectric methods using the same line pairs was not possible with the equipment. Also, the large dark current of one of the photocells (No. 2) made it desirable to use stronger lines on this channel than are normally used in analysis. Photocell No. 1 was therefore used for measurements on the analysis lines, and Photocell No. 2 for the internal standard line, a strong line separated by more than 150 Å from the analysis lines being used.

The materials used in the study of the line-to-background intensity ratios of the various impurity lines and of the reproducibility obtained in analysis were three duralumin-type alloys, six samples of each of which were available. These samples had been used extensively in comparisons of the reproducibility obtainable with several different types of spectrographic source unit by photographic methods, so that direct comparison could be made with the photographic results.

The composition of the standards is given in Table 2.

Table 2. Composition of standard samples

Sample	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Zn %	Ni %	Mg %
HX 1	0·42	0·23	0·26	0·51	0·02	0·025	0·42
HX 3	1·03	0·43	0·97	0·76	0·13	0·100	0·82
HX 4	1·50	0·58	1·43	0·93	0·26	0·250	0·99

The lines selected for analysis and the experimental conditions were as follows:

Channel I: Photocell 90 v/stage. Integrating condenser 0·2 μF. Lines Si 2881·6, Ni 3414·8, Mn 2949·2, Mg 2779·8 Å.

Channel II: Photocell 75 v/stage. Integrating condenser 1·0 μF. Lines Al 3082·2, 3586·9, 3944·0 Å.

Excitation: General Purpose Source Unit [19]. Circuit constants in low-voltage circuit: Capacity 20 μF, inductance 0·06 mH, resistance 5 Ω.

Optical system: *Hilger Littrow* spectrograph. F. 1025 lens 2 cm from entrance slit. Entrance slit 0·015 mm wide, 5 mm long. Exit slits 0·2 mm wide.

Electrodes 38 cm from entrance slit. Two rods of sample 6 mm diam., turned to 4 mm diam. over 1 cm length at sparked end. Gap width 4 mm.

Pre-spark: 10 sec. Exposure 50 sec.

Under these conditions the average values for the photocurrent given in Table 3 were obtained with sample HX 3 at the wavelengths selected.

2. Reproducibility of Photoelectric Method

With the above experimental conditions, a series of exposures was made for several line pairs, each series consisting of six exposures of each of the three samples. Before each series of exposures, the cell housing was set roughly against the required line by aligning a marker on the housing against an illuminated positive print of the spectrum (see Fig. 2) and then, more accurately, by "profiling" the line, the

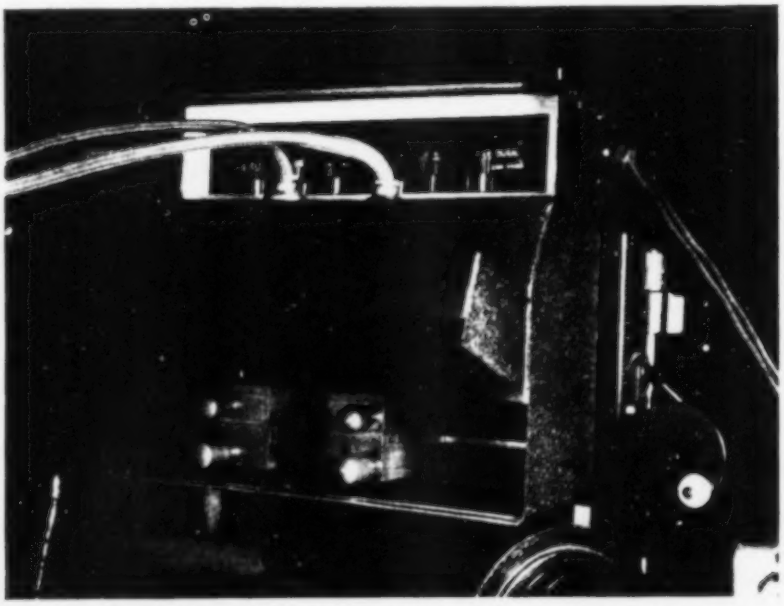


Fig. 2. Two-cell adapter mounted on *Littrow* spectrograph.

position of the cell being adjusted until the photocurrent was a maximum. This was difficult to do with precision, on account of the intensity fluctuations which occurred in the source.

Table 3. Average photocurrents obtained during analysis

Channel I	*Net line current* $\times 10^{-11}$ *amp*	*Net background continuum* $\times 10^{-11}$ *amp*	*Channel II*	*Net line current* $\times 10^{-11}$ *amp*	*Net background continuum* $\times 10^{-11}$ *amp*
Mg 2779·8 (0·82 %)	120	236	Al 3082·2	3500	30
Si 2881·6 (1·03 %)	280	48	Al 3586·9	2400	30
Mn 2949·2 (0·76 %)	520	44	Al 3944·0	4800	100
Ni 3414·8 (0·100 %)	56	55			
Dark current	20		Dark current	100	

For each element a working curve was plotted of the mean voltage and voltage ratio (reduced) against concentration; the concentrations corresponding to the

individual voltages and voltage ratios were read off, and the coefficients of variation of the concentrations were calculated for each standard, giving results corresponding to an "absolute intensity" method (S_I) and an "internal standard" method (S_R). These results are given in Table 4, together with results obtained photographically in the Association's laboratories, and under identical excitation conditions.

The working curves obtained for typical series of results are shown in Fig. 3, the mean intensity ratios being reduced to unity at the highest concentration of each element.

Since the response of a photoelectric cell is proportional to the light intensity over a wide intensity range, the form of the working curve should depend only on the conditions of excitation, and should be reproducible from one occasion to another

Table 4. Precision of analysis of duralumin alloy.

Element	*Line pair*	*Photoelectric method*						*Photographic method*			
		Coefficient of variation						*Coefficient of variation*			
		Absolute intensity method			*Internal standard method*			*Internal standard method*			*Line pair*
		HX 1 S_I	HX 3 S_I	HX 4 S_I	HX 1 S_R	HX 3 S_R	HX 4 S_R	HX 1 S_R	HX 3 S_R	HX 4 S_R	
Si	Si 2881·6 / Al 3944·0	25	18	2·5	6·4	2·2	2·0	4·5	4·5	5·5	Si 2519·2 / Al 2669·2
	Si 2881·6 / Al 3082·2	12	5	2·3	8	5·0	3·0				
Mn	Mn 2949·2 / Al 3586·9	15·5	7·5	4·5	4·8	2·8	3·4	3·0	2·8	3·0	Mn 2688·2 / Al 2669·2
	Mn 2949·2 / Al 3944·0	6·0	10	9·0	5·0	2·9	3·0				
Mg	Mg 2779·8 / Al 3944·0	16	4·6	6·2	8	4·1	2·7	6	3·8	4·7	Mg 2776·7 / Al 2669·2
	Mg 2779·8 / Al 3082·2	17·5	7·6	7·5	4·7	3·8	3·4				
Ni	Ni 3414·8 / Al 3944·0	31	9	13	7·2	2·8	3·0	16·0	4·7	6·2	Ni 3414·8 / Al 2669·2
	Ni 3414·8 / Al 3844·0	15	4·5	5	2·5	2·5	2·0				

provided that accurate positioning of the cell housing on the spectrum line can be carried out. It should only be necessary therefore, when carrying out an analysis to measure one standard, fixing the scale of the working curve, and applying the reduction factor thus determined to the intensity ratios for the samples under test.

The validity of this procedure was examined using the working curves of Fig. 3, the reduction factor being determined on each occasion by a measurement on standard HX 4, and standard HX 1 and HX 3 being analysed.

From measurements on ten different occasions for each element, spread over several months, the coefficients of variation given in Table 5 were obtained.

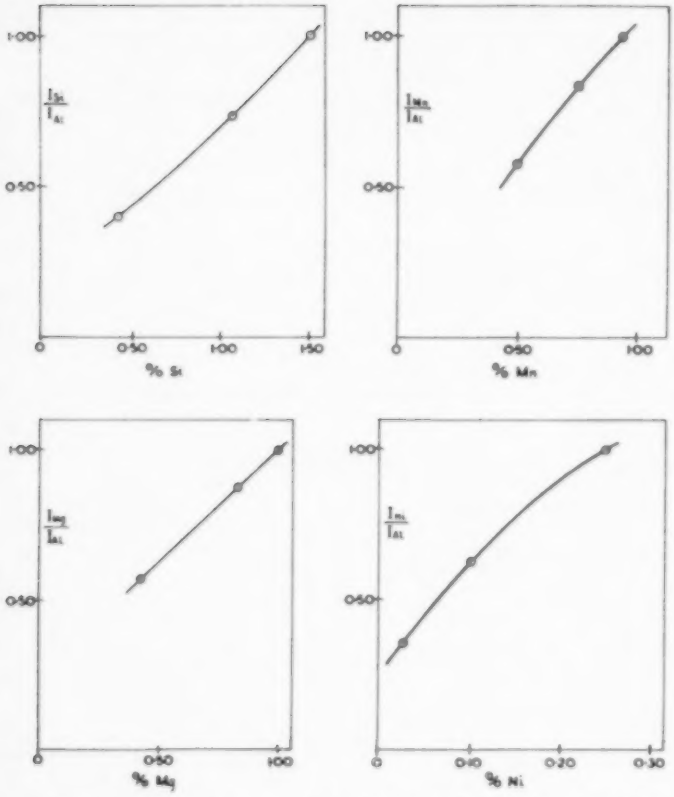


Fig. 3. Typical working curves for the analysis of Si, Mn, Mg, Ni in a duralumin-type alloy.

Table 5. Long-term reproducibility of analysis with fixed working curves.

Element	*Line pair*	*Coefficient of variation*	
		HX 1	HX 3
Si	Si 2881·6 Al 3944·0	5	5
Mn	Mn 2949·2 Al 3944·0	5	5
Ni	Ni 3414·8 Al 3944·0	20	7
Mg	Mg 2779·8 Al 3944·0	9	8

The coefficient of variation of the ratio of the photocurrents for sample HX 4 was about 10% for all elements. Changes of this order could be due to changes in the relative sensitivities of the two cells on different occasions, as currents large enough to cause fatigue were often drawn from the cells when not being used for analysis. A system incorporating a tungsten lamp for continuous "fatiguing" might enable changes in the working curves, due to real changes in the variation of intensity ratio with concentration, to be detected with higher precision.

Several conclusions may be drawn from the above results:

(i) The accuracy obtainable in the analysis of a duralumin type alloy with the present equipment, is not, in general, significantly higher than that obtained by photographic methods. Exceptions are the analysis for silicon at high concentrations, and for nickel. As the precision with which integrated light intensities can be compared (~0·2%) compares favourably with the best photographic methods (~1·3%), it is evident that a large proportion of the error obtained is due to variability of excitation.

These results may be contrasted with the results obtained by HANS [20] in the analysis of steel, in which it was found that errors of 1·6% obtained in the analysis, by photographic methods, of steel for Cr, Mn, were reduced to 0·6–0·8% when photoelectric methods were employed.

(ii) The accuracies obtained are lower than the accuracies claimed by other workers using photoelectric equipment. ORSAG using a two-photocell system,

VOL 5 1952/

claims accuracies of 1·5% of the concentration for duralumin alloys, using Al 3944 as an internal standard line, while accuracies in the range 1–2% are claimed by HASLER for more elaborate commercially available equipment. However, in these systems, both the electrode system and type of source unit differ from those employed in the present work.

(iii) It is evident that for the internal standard line, strong lines of the major constituent, exhibiting considerable reversal, and differing in wavelength by several hundred Ångstrom units from the analysis line, may be used. That these lines perform the function of internal standard lines is made clear by a comparison of the coefficients of variation for the absolute intensity method with those for the "internal standard" method in Table 4. The latter are significantly lower. The soundness of this variation from the photographic method which was made originally from necessity, has been more recently confirmed by measurements of the coefficients of variation of the intensity ratios of the lines Al 3082·2 and Al 3944·0 Å with Al 3050·1 Å, values in the range 0·8–1·0% being obtained.

The use of strong lines in photoelectric spectrochemical analysis is in contrast with the photographic method, where the choice of lines is restricted to a certain wavelength and density range, the accuracy in general decreasing as the wavelength and intensity difference between the analysis line and the internal standard line increases.

VOL. 5 52/53

(iv) The long-term reproducibility, obtained by using fixed working curves, is significantly worse than the short-term reproducibility, particularly for the elements Mg and Ni, for which the line-to-background ratios are lowest. This effect is probably connected with the difficulty experienced, due to intensity fluctuations, in setting the photocell on a spectrum line so as to obtain the maximum photocurrent. A slight change in the relative positions of slit and spectrum line on different occasions might, while allowing the whole of the spectrum line to pass through the slit, result in a difference in the relative photocurrents due to the spectrum line and the background continuum and hence in a displacement of the working curve at low concentrations.

3. Speed of Analysis

The time taken for analysis with the photoelectric equipment described is a simple function of the number of elements and the number of samples for which analyses are required. For the determination of y elements in x samples, this time is $y(10 + 4x)$ minutes, based on 10 min for location of the spectrum lines, and 4 min per exposure, from receipt of the sample to calculation of the voltage ratio. A comparison of this time with that taken by the photographic methods, assuming normal methods of plate calibration and processing are used, shows that the application of the present equipment to routine analysis is only justified on economic grounds in cases where not more than one element needs to be determined in a large number of samples.

V. Conclusions

It is evident, from the experimental results, that the equipment described, while comparing favourably with photographic methods and with other photoelectric equipment in the precision with which light intensities can be compared, at present

offers no advantages over conventional photographic methods as regards the accuracy of the determination of minor constituents in aluminium alloys. This is due to the small contribution made by plate variability and photometric errors to the total variance in analyses of this type, most of the errors being due to variability of the total energy radiated by the source from one exposure to another. This conclusion may not apply to other alloy types or to equipment employing different methods of excitation, in which the contribution of "excitation" errors to the total analytical variance may be smaller.

A limitation of the apparatus described is the slow speed, compared with photographic methods, in the analysis of several constituents of an alloy, since a separate exposure is necessary for each element in a sample. This limitation does not exist in more elaborate commercially available equipments, where many photocells are used, or in "scanning" methods which employ mechanical means for setting the cells on to successive lines in the course of one exposure. Applications in routine analysis for which the use of the apparatus may be considered justified are to the determination of selenium in copper-base alloys, the determination of phosphorus in steels, both of which present difficulty in photographic work owing to the short wave-length of the radiation concerned, and to the determination of silicon and magnesium at high concentrations in aluminium alloys.

Valuable experience has been gained with the present equipment in the advantages and limitations of the photoelectric method, which apply also in some measure to more elaborate direct-reading equipment. The most important causes of errors in photoelectric equipment appear to be:

(1) Variability in the electrical response of the system with small displacements of the electrodes.

(2) Variability in the setting of the photocell relative to the spectrum line from one occasion to another. In the present equipment, where the setting is effected manually, accurate positioning of the photocell is made difficult by fluctuations in the intensity of the emitted radiation. In systems using fixed cells, movements of the spectrum lines relative to the photocells may occur due to atmospheric temperature and pressure changes. In either case the effect may result in a change in the shape of the working curves, particularly at low concentrations.

Effect (2) has been considered by many workers, but the possible magnitude of (1) does not in general appear to have been realised, although taken into account in the equipment described by Saunderson [4]. It is clear that effect (1) may be reduced in magnitude by improvements in the geometry and precision of electrode assembly, while (2) may be reduced by improvements in the stability of the light emitted in the discharge.

Acknowledgment

The authors are indebted to the Director and Council of *The British Non-Ferrous Metals Research Association* for permission to publish this paper.

Summary

The apparatus used in this work comprises a double photomultiplier adapter of the variable wavelength type, designed primarily for basic research with quartz prism spectrographs, and an electrical integrator. Details of performance are

VOL
5
1952/

given for electrical and for photometric measurements and the influence of movements of the light source is considered.

The precision of analysis using duralumin alloy with excitation conditions of comparatively large variability, was not found to be significantly higher than by equivalent photographic methods except in the case of silicon at high concentrations and for nickel. The accuracies found were lower than those claimed by other workers using photoelectric methods, the difference being attributed to excitation conditions.

It was convenient to use as internal standards lines of high intensity, well separated in wavelength, and this procedure was found to be reliable. The long term reproducibility of the results was worse than the short term value, because of temperature effects. The speed of analysis with the adapter in its primary form was not high when used for determinations of more than one element.

References

[1] Hasler, M. F., Dietert, H. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1944 **34** 751–758. [2] Hasler, M. F., Lindhurst, R. W. and Kemp, J. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1948 **38** 789. [3] Hasler, M. F.; G.A.M.S. 12th Congress, September-October, 1949. [4] Saunderson, J. L., Caldecourt, V. J. and Peterson, E. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1945 **35** 681–697. [5] Coheur, P. and Hans, A.; Revue Univ. des Mines, 9th Series, 1949 **5** (No. 2) 2–8. [6] Boettner, E. A. and Brewington, G. P.; J. Opt. Soc. Amer. 1944 **34** 6–11. [7] Nahstoll, G. A. and Bryan, F. R.; J. Opt. Soc. Amer. 1945 **35** 646–650. [8] Dieke, G. H. and Crosswhite, H. M.; J. Opt. Soc. Amer. 1945 **35** 461–480. [9] Dieke, G. H. and Crosswhite, H. M.; J. Opt. Soc. Amer. 1946 **36** 192–195. [10] Crosswhite, H. M.; Spectrochim. Acta 1950 **4** 122–151. [11] Guiberteau, M. Y.; G.A.M.S. 10th Congress 1948 95–97. [12] Orsag, J.; G.A.M.S. 10th Congress 1948 99–101. [13] Orsag, J.; Revue de l'Aluminium 1950 354 No. 170. [14] Bylund, K. G. and Rudberg, H.; Jernkontorets Annaler 1949 **133** 507–518. [15] Naish, J. M.; J. Sci. Instrum. 1951 **28** 138–140. [16] Engström, R. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1947 **37** 420–431. [17] Kessler, K. G. and Wolfe, R. A.; J. Opt. Soc. Amer. 1947 **37** 133–143. [18] Peterson, E. W. and Holland, D. H.; J. Opt. Soc. Amer. 1950 **40** 253. [19] Walsh, A.; B.N.F.M.R.A. Bulletin 1946 60–80, No. 201. [20] Hans, A.; G.A.M.S. 12th Congress 1949 105–112, 245–249.

VOL. 5 52/53

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 308 to 312. Pergamon Press Ltd., London

The fundamental vibration band of hydrogen iodide

D. R. J. Boyd and H. W. Thompson

The Physical Chemistry Laboratory, Oxford

(Received 6 August 1952)

Photoconductive cells of lead sulphide, selenide and telluride can now be used as infra-red detectors in the region 1–6 μ for two purposes. On the one hand, their high speed of response facilitates rapid scanning of broad spectral regions with oscillographic display of the spectrum, so that reactions or transient phenomena may be followed. Alternatively, if the spectrum is scanned at a moderate rate, their higher sensitivity compared with thermocouples or other conventional detectors leads to greater resolution by the use of smaller slit widths. The use of such detectors with grating spectrometers in this way has recently enabled us to resolve very close lines in the infra-red vibration-rotation bands of simple polyatomic molecules. In fact, the limiting factor at present seems usually to be the quality of the optical system and grating rather than the detector and amplifying mechanism. Roughly, it is now possible to achieve a resolving power of 15000–25000 over the range 2000–4000 cm^{-1} using comparatively small echelette gratings of theoretical resolving power 25000–45000. As wider gratings become available still better results may be achieved.

VOL
5
1952/

This technical advance has introduced a fresh problem, namely the accurate wavelength calibration of such instruments. Until recently, absorption lines in the region 3–5 μ (3333–2000 cm^{-1}) were rarely located to better than about 0·1 cm^{-1}, and usually the error was much greater than this. Indeed repetition of some of the earlier work on common gaseous absorbents like carbon dioxide or water vapour reveals errors up to several cm^{-1} in some regions. The new methods make it possible to aim at fixing the position of a sharp line to $\pm$0·01 cm^{-1}. It is true that a small lateral shift error in the position of a band need not appreciably affect the molecular rotational constants derived, since these depend primarily upon the spacings of lines in a band rather than upon the absolute frequency of the band origin. However, the absolute positions of these band origins are now of particular interest since their determination for a series of fundamental, overtone and combination bands provides valuable knowledge about the anharmonic properties of molecular vibrations, and their mutual interaction. The more precise values for the positions of lines have, together with the enhanced resolution, revealed in greater detail the significance of the centrifugal distortion, Coriolis interactions and other similar phenomena.

Calibration

The usual procedure for calibrating spectrometers has been the application of the standard relationship $n\lambda = K \sin\theta$; in which K, the spectrometer constant involves the properties of the grating and the dimensions of the instrument. This constant was determined by the use of one or more lines of a mercury arc in higher orders, and the angular rotation of the grating circle was then determined point by point. This rather slow procedure has some obvious drawbacks with modern continuously

recording spectrometers, where a revolution counter and fiducial marker system can be used. In any case, however, recent work has shown that it may not be reliable enough, and may lead to substantial errors far outside those which should now arise. A better procedure would clearly be to determine the position of a given infra-red line by interpolation between two other standard lines lying closely on the two sides of it. Periodic screw errors in the grating drive can then also be avoided. Unfortunately, few absorption lines for use as secondary standards yet exist. RAO [1], and PLYLER, BENEDICT and SILVERMAN [2] have recently listed a group of constants from which a set of such close lying lines in the region 4·4–5 μ, being those of the R and P branches of the fundamental vibration bands of carbon monoxide can be calculated. These frequencies have been computed with high accuracy from data on a large number of overtone and combination bands at higher frequencies. By contrast, the measured positions of absorption lines of carbon dioxide and water vapour in the region 2–6 μ as recorded in the literature are unsatisfactory.

In order to establish more convenient absorption lines as secondary standards, we have similarly measured the wavelengths of lines in absorption bands of some common simple molecules, including the present example of hydrogen iodide, using the higher orders of atomic arc lines as reference standards. Similar work has recently been described by PLYLER, GAILAR and WIGGINS [3]. The arc discharges of neon, argon, krypton and xenon, together with the mercury, provide many useful lines if several orders are used, and we have used them for this purpose. They suffer from two disadvantages, however, namely that owing to the sparseness of lines in some regions it may be necessary to interpolate between lines as far apart as 30 cm^{-1}, and also that pressure broadening—particularly marked in high pressure lamps—causes an uncertain displacement of wavelength. Further, many useful lines of the rare gases lie in the red, a region not suitable for most detectors. We have used a photoconductive cell of cadmium selenide with some success for recording red lines, but it is not very sensitive to other wavelengths.

We have therefore reverted to the method of recording across the infra-red region concerned the entire spectrum of an iron arc in several orders, using an electron multiplier as detector. The latter is mounted in a holder which can be fitted behind the exit slit of the grating spectrometer without in any way disturbing the photoconductive cell and system of condensing mirrors used for recording the infra-red spectrum. We have usually divided the region being studied into sections 50 to 100 cm^{-1}. The absorption band is first recorded, then the spectra of the iron arc successively in several orders and finally the infra-red absorption is remeasured. Particular care is taken to maintain exactly similar collimation in the external optics when the iron arc and Nernst filament are interchanged, and the room temperature is kept constant to about 1° C. Over such small regions the dispersion follows a linear equation $\nu = a + b\,x$ very closely, where x is the reading of a revolution counter on the driving mechanism, set to zero at the start of each region. Marks corresponding to this counter are made automatically by an electric relay at intervals of about 2 cm^{-1} along the record, the chart speed being variable over a wide range. Using the iron lines as standards the constants a and b in the above equation can then be chosen conveniently so as to obtain an error curve over the region, from which the position of absorption lines can be determined later as required. Iron lines of known wavelength can usually be obtained throughout an entire region at intervals 2 to

3 cm^{-1}. Wavelengths were taken from the M.I.T. tables [4], and corrected to vacuum using the formula of Meggers and Peters [5]. In this way it seems possible as a rule to fix the position of lines in the region 2000–2500 cm^{-1} to $\pm 0{\cdot}03$ cm^{-1} or better, much of this uncertainty arising from a slight non-reproducibility in the mechanical motion of the grating mechanism. It may be noted that our direct measurement of the lines of the fundamental carbon monoxide band agreed with the values of Plyler, Benedict and Silverman within the above limits.

Experimental details

The grating spectrometer has been described previously by Miller and Thompson [6]. It has recently been improved by a mechanism for driving the grating turn table at slower speeds, so that wavelengths can be established more easily. Improvements have also been made in the amplifier and homodyne circuits used with the lead telluride detector. The latter is cooled with liquid air and a slow current of dry air is drawn over its window by means of a suction pump in order to prevent condensation of water vapour.

The grating used in this work had 7200 lines/in. about 9 cm wide $\times$ 8 cm high. The spectrometer slit widths were about 0·1 cm^{-1}. Hydrogen iodide was made by adding water to a mixture of phosphorus and iodine, the gas being passed over red phosphorus, condensed in a freezing mixture and finally refractionated in vacuo. One atmosphere pressure was used in a 20 cm path. Unfortunately the absorption is weak and the higher pressures which had to be used might cause a slight pressure broadening.

Results

The vibration bands 1–0 and 2–0 of hydrogen iodide were examined by Nielsen and Nielsen [7]. In a recent paper Naudé and Verleger [8] have discussed these data in relation to some measurements made by themselves in the photographic infra-red. Czerny [9] studied part of the fine rotational spectrum at longer wavelengths. It will be convenient to discuss these results after stating our own.

The positions of lines in the P and R branches of the fundamental band 1–0 now determined are given in Table 1.

The following combination differences were plotted in the usual way:

$$R(J-1) - P(J+1) \approx 4\,B_0(J+\tfrac{1}{2}) \tag{1}$$

$$\frac{R(J-1)-P(J+1)}{(J+\frac{1}{2})} = (4\,B_0 - 6\,D_0) - 8\,D_0(J+\tfrac{1}{2})^2 \tag{2}$$

$$R(J-1) + P(J) = 2\,\nu_0 + 2\,(B_1 - B_0)J^2. \tag{3}$$

Very satisfactory graphs gave the following values (cm^{-1}) for the rotational constants and band origin.

$$\begin{array}{lll} & \nu_0 = & 2229{\cdot}60 \\ & B_0 = & 6{\cdot}426 \\ B_1 & B_0 = & -0{\cdot}1715 \\ & B_1 = & 6{\cdot}2545 \\ & B_e = & 6{\cdot}512 \\ & D_0 = & 0{\cdot}00020. \end{array}$$

These lead to the following equation for the frequencies of lines in the band, and the difference between the calculated and observed values are shown in Table 1.

$$\nu = 2229{\cdot}60 \pm 12{\cdot}681\ \mathrm{m} - 0{\cdot}1715\ \mathrm{m}^2 - 0{\cdot}00080\ \mathrm{m}^3.$$

The agreement is close, the differences being within the experimental error. The value for D_0 is probably not accurate to better than about 5% since relatively few lines have been observed in the R branch. Atmospheric carbon dioxide has lines which overlap some of the R branch lines at high J values, which due to their weak

Table 1

J	$R(J)$ lines, $\nu_{vac.}$, cm^{-1}			$P(J)$ lines, $\nu_{vac.}$, cm^{-1}		
	obs.	*calc.*	Δ	*obs.*	*calc.*	Δ
0	2242·14	2242·11	+0·03			
1	54·25	54·27	−0·02	2216·76	2216·75	+0·01
2	66·05	66·08	−0·03	2203·57	2203·56	+0·01
3	77·49	77·53	−0·04	2190·03	2190·04	−0·01
4	88·65	88·62	+0·03	76·16	76·18	−0·02
5				62·00	62·01	−0·01
6				47·53	47·51	+0·02
				32·70	32·70	+0·00
				17·65	17·59	+0·06

absorption could not be fixed convincingly. For similar reasons the experimental data do not allow us to estimate the very small coefficient $(D_1 - D_0)$ and hence D_e. The latter can be computed from the relationship.

$$D_e = \frac{4\,B_e^3}{\omega_e}$$

An accurate value for ω_e cannot be determined, however, until the anharmonicity coefficient $(x_e\omega_e)$ is found by measuring overtone bands. If we assume for $(x_e\omega_e)$ the value previously measured by NIELSEN and NIELSEN, namely 39·73 cm^{-1} we obtain $D_e = 0{\cdot}00021$, in excellent agreement with the value just determined.

Using values for the fundamental constants given by BIRGE, we obtain for the bond length $r_e = 1{\cdot}608$ Å.

We may now compare critically the new values for the rotational constante with those previously accepted. There are several reasons for regarding the present data as more satisfactory. NIELSEN and NIELSEN used effective spectrometer slit widths of about 0·8 cm^{-1}, much greater than those now used. The greater resolving power is important in the region of the R branch lines since they can be better disentangled from the overlying lines of carbon dioxide. The individual line positions found by NIELSEN and NIELSEN deviate noticeably from those calculated from their final equation, whereas our own agree very closely, presumably because of the new precaution of wavelength determination. These deviations are more marked in the R branch, however, and may be caused by overlap with lines of carbon dioxide. We have also been able to measure the coefficient D_0 experimentally, and it agrees with the computed value.

VOL. 5 52/53

Naudé and Verleger only recorded seven lines in the 4–0 band, and owing to some rather long exposures there is some doubt about the reliability of their wavelength calibration. The combination differences $\Delta_2 F''(J)$ of the several sets of measurements are given in Table 2 as far as they can be compared.

The new values for B_0 and D_0 can now be used to compute the positions to be expected for the lines in the pure rotation spectrum, using the equation

$$\nu = 2B_0(J+1) - 4D_0(J+1)^3.$$

Table 3 gives the calculated frequencies, together with the experimental results of Czerny. The close agreement is better than obtains using the earlier values for B_0 and D_0, and the differences are now within experimental error.

Table 2. Values of $\Delta_2 F''(J)$ and B_0

J	Naudé *and* Verleger *4–0 band*	Nielsen *and* Nielsen		*Present work 1–0 band*
		1–0 band	*2–0 band*	
1	38·76	38·51	39·27	38·57
2	64·60	64·22	65·24	64·22
B_0	$6{\cdot}46_0$	$6{\cdot}45_2$		6·426

Table 3. Rotational spectrum

J	$\nu_{calc.}$	$\nu_{obs.}$
5	76·94	76·76
6	89·69	89·02
7	102·41	102·18
8	115·09	115·60

It would now be interesting to re-examine the first overtone band of hydrogen iodide to obtain confirmation of these results and to redetermine $(x_e\omega_e)$. This band lying near 2·3 μ can well be studied with a lead sulphide photoconductive cell as detector, and this work is now in progress.

We express grateful thanks to the Hydrocarbon Research Group of the Institute of Petroleum for financial assistance, to the Telecommunications Research Establishment for photoconductive cells, and to the Department of Scientific and Industrial Research for a Maintenance Grant to one of us (D.R.J.B.). We should also express appreciation of helpful discussions by letter and otherwise with Dr. E. K. Plyler and Dr. G. Herzberg.

Summary

The fundamental vibration band of hydrogen iodide near 4·5 μ has been re-examined using greater resolving power than previously. Better values have been obtained for the molecular rotational constants B_0, α, B_e, D_0, and for the band origin. The new results are not only internally self-consistent, but also fall into line with data on the far infra-red spectrum.

References

[1] Rao, K. N.; J. Chem. Phys. 1950 **18** 213. [2] Plyler, E. K., Benedict, W. S. and Silverman, S.; J. Chem. Phys. 1952 **20** 175. [3] Plyler, E. K., Gailar, N. M. and Wiggins, T. A.; J. Res. Nat. Bur. Stand. 1952 **48** 221. [4] M.I.T. Wavelength Tables. Ed. Harrison. Wiley, New York 1939. [5] Meggers, W. F. and Peters, C. G.; J. Res. Nat. Bur. Stand. 1917 **14** 697. [6] Miller, C. H. and Thompson, H. W.; Proc. Roy. Soc. 1949 A **200** 1. [7] Nielsen, H. H. and Nielsen, A. H.; Phys. Rev. 1935 **47** 585. [8] Naudé, S. M. and Verleger, H.; Proc. Phys. Soc. 1950 **63** A 470. [9] Czerny, M.; Z. Phys. 1927 **44** 235. [10] Birge, R. T.; Rev. Mod. Phys. 1941 **13** 233.

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 313 to 318. Pergamon Press Ltd., London

The fundamental vibration band of hydrogen bromide

H. W. Thompson, R. L. Williams and H. J. Callomon

The Physical Chemistry Laboratory, Oxford

(Received 6 August 1952)

VOL. 5 52/53

Vibration-rotation bands of hydrogen bromide were first examined by Plyler and Barker [1], who measured the 1–0 and 2–0 bands. Formulae were derived to reproduce the positions of the lines, and values obtained from which the rotational constants B_0, B_1, B_2 and B_e could be determined. An isotope splitting was just detected in several lines of the 1–0 band, but the overall resolution was not sufficient to make a more detailed analysis. Naudé and Verleger [2] have recently measured the 4–0 band in the photographic infra-red and obtained seven lines for each of the isotopic species $H^{79}Br$, $H^{81}Br$. They used their new data together with those of Plyler and Barker to re-evaluate the rotational constants. A re-examination of the combination plots drawn from the data of Plyler and Barker reveals some uncertainty, especially for the 2–0 band. Moreover, the results of Naudé and Verleger only provide two combination differences, which is not really satisfactory.

These uncertainties, together with the need for more secondary wavelength standards in the infra-red as explained in the preceding paper, led us to reinvestigate this fundamental band using the much higher resolving power now obtainable with a photoconductive cell detector. As a result we have resolved the isotopic lines very well and have been able to make a more satisfactory determination of the rotational constants, including D_0, D_1 and D_e.

Experimental method

The general experimental arrangement was described by Boyd and Thompson in the preceding paper [3]. The absorption cell was 10 cm in length, and pressures 50 to 600 mm were used. For the lines in the R branch with $J = 12$ it was necessary to use the highest pressures to obtain measurable absorption, and even then the lines were very weak. Otherwise the pressure was kept as low as possible to avoid errors due to pressure broadening of lines. Hydrogen bromide was prepared by adding water to phosphorus tribromide the gas being condensed in a freezing mixture and refractionated in vacuo.

The spectrometer was calibrated over the range 3·6–4·4 μ in several sections by recording iron arc lines in several orders with a photomultiplier, as previously described. These sections were arranged so as to give an overlap between lines of hydrogen bromide on different records. It seemed possible to locate a given line to $\pm 0{\cdot}04\ cm^{-1}$, and probably in general better than this.

Results

Fig. 1 shows part of the spectrum measured, and indicates the extent of resolution of the isotopic splitting, which varies from about 0.30 to 0·44 cm^{-1} at the extreme sides of the band. The positions of the lines in cm^{-1} ($\nu_{vac.}$) are given in Table 1.

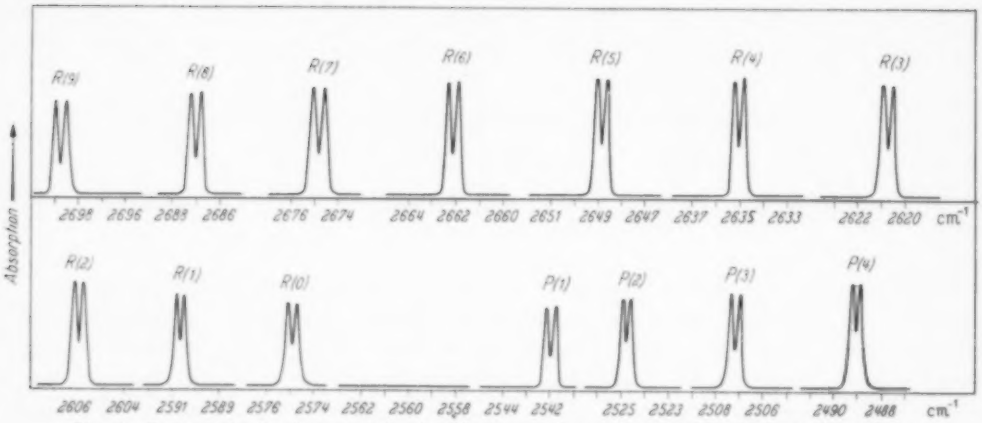


Fig. 1. Part of the fundamental band of hydrogen bromide, showing the isotopic splitting.

Table 1

m	$H^{81}Br$			$H^{79}Br$		
	$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$		$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	
14	2739·86	2739·76	−0·10	2740·30	2740·19	−0·11
13	30·29	30·29	+0·00	30·73	30·72	−0·01
12	20·25	20·26	+0·01	20·67	20·68	+0·01
11	09·63	09·67	+0·04	10·05	10·08	+0·03
10	2698·47	2698·52	+0·05	2698·90	2698·93	+0·03
9	86·76	86·84	+0·08	87·19	87·24	+0·05
8	74·59	74·61	+0·02	74·97	75·01	+0·04
7	61·85	61·86	+0·01	62·26	62·25	−0·01
6	48·58	48·58	+0·00	48·99	48·96	−0·03
5	34·77	34·78	+0·01	35·14	35·17	+0·03
4	20·47	20·48	+0·01	20·85	20·86	+0·01
3	05·70	05·69	−0·01	06·07	06·06	−0·01
2	2590·42	2590·40	−0·02	2590·78	2590·77	−0·01
1	74·68	74·64	−0·04	75·06	75·00	−0·06
−1	2541·74	2541·70	−0·04	2542·10	2542·06	−0·04
−2	24·56	24·55	−0·01	24·90	24·90	+0·00
−3	06·96	06·95	−0·01	07·31	07·29	−0·02
−4	2488·90	2488·92	+0·02	2489·22	2489·26	+0·04
−5	70·45	70·46	+0·01	70·82	70·80	−0·02
−6	51·62	51·59	−0·03	51·94	51·92	−0·02
−7	32·33	32·31	−0·02	32·62	32·64	+0·02
−8	12·63	12·65	+0·02	19·96	19·97	+0·01
−9	2392·60	2392·60	+0·00	2392·91	2392·91	+0·00

Combination plots were drawn to obtain rough values of B_0 using the relationship

$$\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1) \approx 4B_0(J+\tfrac{1}{2}).$$

These gave good plots for both isotopic species, and showed the expected curvature at higher values of J due to the centrifugal distortion term in the expression for the rotational energy. Plots of $\Delta_2 F''(J)/(J+\frac{1}{2})$ against $(J+\frac{1}{2})^2$ were then drawn, using the more exact relation,

$$\Delta_2 F''(J) = (4B_0 - 6D_0)(J+\tfrac{1}{2}) - 8D_0(J+\tfrac{1}{2})^3.$$

These lead to values of B_0 and D_0. Similar plots, shown in Fig. 2, were drawn for $\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J)$ to obtain B_1 and D_1 for the two isotopic molecules. Having thus determined a value for $(D_1 - D_0)$, use was made of the further relation,

$$R(J-1) + P(J) = 2\nu_0 + 2(B_1 - B_0)J^2 - 2(D_1 - D_0)J^2(J^2+1)$$

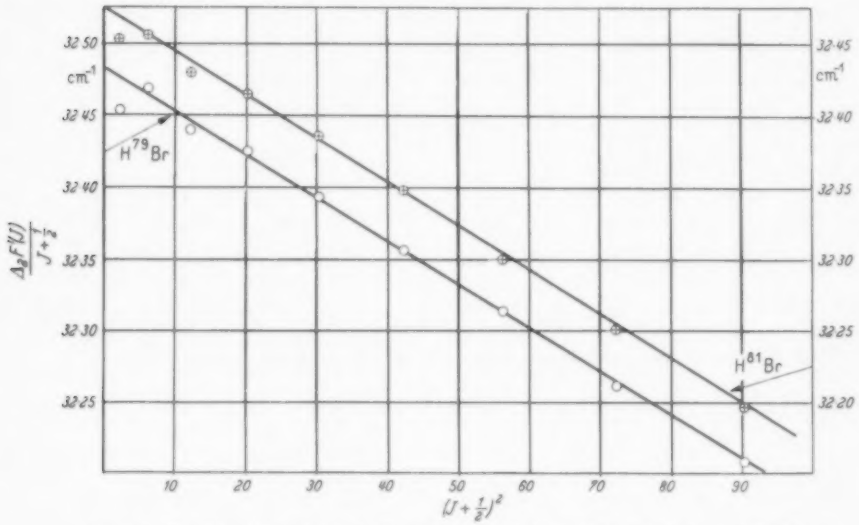


Fig. 2. Combination plots of $\Delta_2 F'(J)$ against $(J+\frac{1}{2})^2$ for $H^{79}Br$ and $H^{81}Br$.

to obtain a second and more satisfactory value for $(B_1 - B_0)$. The plot concerned is shown in Fig. 3. The following values were thus obtained for the molecular constants (cm^{-1}), using the nomenclature adopted by HERZBERG [4].

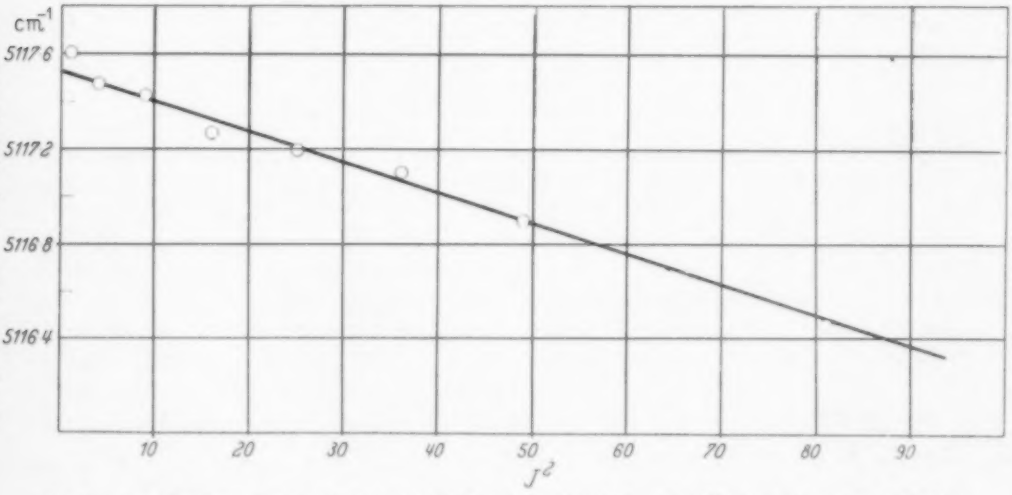


Fig. 3. Combination plot of $[R(J-1) + P(J) + 0.45\,J^2 + 2(D_1 - D_0)J^2(J^2+1)]$ against J^2 for $H^{79}Br$.

$H^{79}Br$

$$\nu_0 = 2558{\cdot}76$$

$$B_0 = 8{\cdot}353_3 \qquad D_0 = 3{\cdot}86_5 \times 10^{-4}$$

$$B_1 = 8{\cdot}122_1 \qquad D_1 = 3{\cdot}78_5 \times 10^{-4}$$

$$(B_1 + B_0) = 16{\cdot}475_4 \qquad (D_1 + D_0) = 7{\cdot}65 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = (B_0 - B_1) = 0{\cdot}2313 \qquad -\beta = (D_0 - D_1) = 8 \times 10^{-6}$$

$$B_e = 8{\cdot}469_0 \qquad D_e = 3{\cdot}90_5 \times 10^{-4}$$

$$B_v = B_e - 0{\cdot}2313(v + \tfrac{1}{2}) \qquad D_v = D_e - 8 \times 10^{-6}(v + \tfrac{1}{2})$$

$H^{81}Br$

$$\nu_0 = 2558{\cdot}40$$

$$B_0 = 8{\cdot}350_8 \qquad D_0 = 3{\cdot}86_7 \times 10^{-4}$$

$$B_1 = 8{\cdot}119_5 \qquad D_1 = 3{\cdot}78_7 \times 10^{-4}$$

$$(B_1 + B_0) = 16{\cdot}470_3 \qquad (D_1 + D_0) = 7{\cdot}655 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = (B_0 - B_1) = 0{\cdot}2313 \qquad -\beta = (D_0 - D_1) = 8 \times 10^{-6}$$

$$B_e = 8{\cdot}466_5 \qquad D_e = 3{\cdot}90_7 \times 10^{-4}$$

$$B_v = B_e - 0{\cdot}2313(v + \tfrac{1}{2}) \qquad D_v = D_e - 8 \times 10^{-6}(v + \tfrac{1}{2})$$

The lines in the bands are then given by the following equations:

$H^{79}Br$ $\nu = 2558{\cdot}76 + 16{\cdot}475_4\,\mathrm{m} - 0{\cdot}2313\,\mathrm{m}^2 - 0{\cdot}00153\,\mathrm{m}^3 + 0{\cdot}000008\,\mathrm{m}^4$

$H^{81}Br$ $\nu = 2558{\cdot}40 + 16{\cdot}470_3\,\mathrm{m} - 0{\cdot}2313\,\mathrm{m}^2 - 0{\cdot}00153\,\mathrm{m}^3 + 0{\cdot}000008\,\mathrm{m}^4$.

The calculated frequencies are given in Table 1, and fit the measurements closely, the largest deviation being for $R(13)$, an extremely weak line measured with high pressure. The agreement far exceeds that found in the earlier data.

We may now examine the results for the two isotopic molecules in relation to the changes expected due to the difference in isotopic mass. Fig. 4 shows the isotope splitting along the band. It varies smoothly, within the errors of measurement, having a value at the band origin close to 0·36 cm^{-1}, which is the vibrational displacement. Taking $m' = 80{\cdot}926$, $m = 78{\cdot}929$, we have $\frac{1}{\mu'} = 1{\cdot}004605$ and $\frac{1}{\mu} = 1{\cdot}004293$, so that

$$\frac{1}{\varrho} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}} = 1{\cdot}000156.$$

Now for $H^{81}Br$ we found $\nu_0^{81} = 2258{\cdot}40\ \mathrm{cm}^{-1}$. In order to calculate the band origin ν_0^{79} to be expected for the isotopic molecule we require to know the anharmonicity constant $(x_e\omega_e)$ for which the overtone bands must be measured. Plyler and Barker gave a value 45·21 cm^{-1} for this as a mean for the two isotopes, based on data for the 1–0 and 2–0 bands. We can alternatively compute the values for the two isotopic molecules separately using our present data and those of Naudé and Verleger for the 4–0 band. The two values thus obtained are $(x_e\omega_e)^{81} = 45{\cdot}037$, and $(x_e\omega_e)^{79} = 45{\cdot}045$, but the ratio of these quantities does not agree with the value of ϱ as closely as it should. This deviation could not be accounted for by plausible errors in our derived band origins. It is sufficient, however, for our present purpose to assume a value for $(x_e\omega_e)^{81} = 45{\cdot}10$. Then $(x_e\omega_e)^{79} = \frac{1}{\varrho^2}(x_e\omega_e)^{81} = 45{\cdot}114$. We should then have $\omega_e^{81} = 2648{\cdot}60$ and $\omega_e^{79} = \frac{1}{\varrho} \cdot \omega_e^{81} = 2649{\cdot}00$, so that $\nu_0^{79} = 2558{\cdot}77\ \mathrm{cm}^{-1}$. The observed value was 2558·76 cm^{-1}.

Now if $B_e^{81} = 8{\cdot}466_2$, then $B_e^{79} = \frac{1}{\varrho}\, B_e^{81} = 8{\cdot}469_0$ which is identical with the measured value. The ratio D_e^{79}/D_e^{81}, which should be given by $\frac{1}{\varrho^4}$ will not be quite measurable in the present work.

The rotational constants derived from our measurements differ substantially from those given originally by PLYLER and BARKER, and to a less extent from those

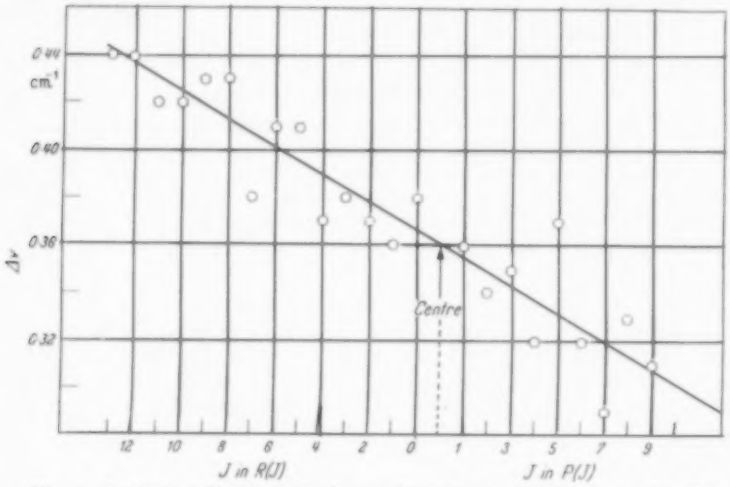


Fig. 4. Isotopic splitting in hydrogen bromide as a function of J value.

obtained by NAUDE and VERLEGER. The latter workers were only able, however, to determine two combination differences in the 4–0 band for each isotopic species. There is perhaps greatest difference in the value of $\beta = (D_1 - D_0)$, calculated roughly by NAUDÉ and VERLEGER from the other constants to be 2×10^{-6}, but now found to be -8×10^{-6} cm^{-1}. The new value is quite reasonable in relation to the value of D_e, and the formula sometimes used for calculating β in terms of the other constants is very sensitive to small variations.

A further confirmation of our new data is obtained by computing the frequencies to be expected for the lines of hydrogen bromide in the far infrared, measured earlier by CZERNY [5]. These are given by the equation.

$$\nu = 2\,B_0(J+1) - 4\,D_0(J+1)^3.$$

Table 2. Rotational spectrum

J	CZERNY	$\nu_{calc.}$	I
4	83·03	83·32	+0·29
5	100·20	99·89	−0·31
6	116·27	116·39	+0·12
9	165·55	165·49	−0·06
10	181·64	181·68	+0·04
11	197·77	197·90	+0·13
12	214·34	214·75	−0·41
13	229·90	229·61	−0·29

Since the isotopic splitting was not seen by CZERNY, we can take mean values $B_0 = 8{\cdot}352$, and $D_0 = 0{\cdot}000387$ cm^{-1}, giving the values in Table 2. The agreement beetwen the calculated and measured values is remarkably close.

Using the revised value of the fundamental constants given by BIRGE [6], we now find for the bond length in both isotopic molecules $r_e = 1{\cdot}408$ Å.

VOL. 5 52/53

It is evident that the overtone band near 2 μ would now be worth re-examination, taking advantage of the properties of a lead sulphide detector in this region, and this work is in progress.

We are grateful to the Hydrocarbon Research Group of the Institute of Petroleum for financial help and to the Telecommunications Research Establishment for a lead telluride cell. We also thank the Pressed Steel Fellowship Committee for a Fellowship (to R.L.W.) and the Department of Scientific and Industrial Research for a Maintenance Allowance (to H.J.C.).

Summary

The fundamental vibration band 1–0 of hydrogen bromide near 4 μ has been re-examined with high resolving power. Isotopic splitting of the rotation lines has been measured and a very satisfactory interpretation obtained for the lines of both isotopic species $H^{79}Br$, and $H^{81}Br$. New improved values have been determined for the rotational constants, including the centrifugal stretching coefficients D_e and β_e. These new values are in excellent agreement as between the two isotopic molecules and also accord closely with other results in the pure rotational spectrum.

References

[1] Plyler, E. K. and Barker, E. F.; Phys. Rev. 1933 **44** 984. [2] Naudé, S. H. and Verleger, H.; Proc. Phys. Soc. 1950 **63 A** 470. [3] Boyd, D. R. J. and Thompson, H. W.; see preceding paper in this Journal (Vol. 5, p. 308). [4] Herzberg, G.; The Infra-red Spectra of Diatomic Molecules. 2nd Ed. van Nostrand, New York 1950. [5] Czerny, M.; Z. Phys. 1927 **44** 235. [6] Birge, R. T.; Rev. Mod. Phys. 1941 **13** 233.

VOL 5 1952/

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 319 to 321. Pergamon Press Ltd., London

Spectrographic determination of small amounts of Bi in lead using briquetted oxide samples

P. Cornand, M. van Doorselaer and J. Gillis

Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Gand

(Received July 1952)

Introduction

Spectrographic analysis of metallurgical materials in the last 10 years is often carried out by using oxide powders instead of metallic samples. One of the reasons why powders are used is the lack of standard metallic samples, while powders can easily be prepared synthetically by mixing definite amounts of known solutions of the various constituents and evaporating the mixture.

The powder to be analysed is usually introduced into a drilled graphite or carbon rod and excited by means of an arc or spark discharge [1], [2], [3].

Another method of exciting powder samples is the briquetted sample technique [4] which makes use of pellets pressed in a special press. The powder may be mixed with graphite in order to form an electrically conductive pellet. This method is generally less sensitive than the former one, but under some circumstances it leads to very reproducible results.

For this purpose it is very important to ensure a close electrical contact between the pellet and its holder.

Sample Preparation

The metal is dissolved in pure HNO_3 and the solution obtained is evaporated to dryness. The $Pb(NO_3)_2$ salts obtained are ground and then converted into oxides by igniting for one hour at 600° C. Reproducible oxides are formed when ignition temperature is controlled. Standard samples are prepared by dissolving 1 g of pure lead in HNO_3 [or—1·600 g $Pb(NO_3)_2$] and adding definite amounts of a solution of pure Bi in HNO_3. These mixtures are then treated in the same way.

Electrodes

One part of oxide is mixed thoroughly in a mortar with three parts of Specpure graphite (National Spectroscopic Graphite Powder SP-1) suitable for pressing pellets. When more graphite is used, weaker spectra are obtained: spectral intensity cannot, however, be increased by using less graphite and more oxide. The ratio graphite : oxide = 3/1 is the best with regard to highest spectral intensity. An amount of 0·4–0·5 g of the graphite-oxide mixture is pressed in a hydraulic press at 10000 lb/sq. in. to form a pellet of 12 mm in diameter and about 2–3 mm high. Electrodes should always be clamped very tightly in the electrode holder, in order to ensure a close electrical contact. This is difficult because pellets are relatively fragile and are frequently damaged when clamped. In order to overcome this difficulty we tried out a *new technique*, by which the pellet is pressed on a support of brass, *i.e.* a cylindrical disc of the same diameter and 4 mm high (Fig. 1). First the support is introduced in the press mould, after which the oxide mixture is added and pressed. A circular groove of 1·0 mm depth and 1·0 mm width is machined out in the upper surface of the brass support. This causes the pellet to adhere very

fast to the underlying support, ensuring a close contact between them. Furthermore a D.C. arc is burning steadily in the middle of the pellet, *i.e.* inside the groove of the underlying support. These thin pellets allow the use of a minimum amount of the very expensive graphite. The upper electrode is a pure graphite rod of the undercut centre-post type machined as shown in Fig. 1 and spaced 3 mm above the pellet. The D.C. arc, if not too intense, burns only on the centrepost.

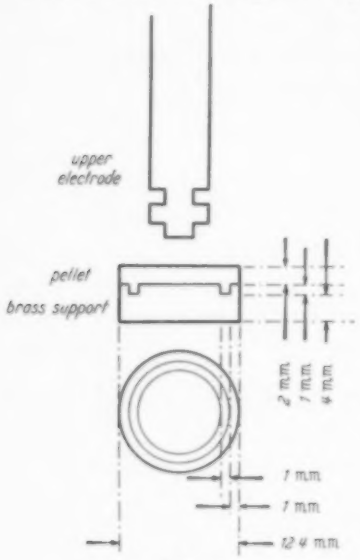


Fig. 1.

Excitation Conditions and Spectrograph

The light source used is an *A.R.L.* Multisource Unit, supplying a D.C. arc with the following characteristics:

$C = 60$
$L = 480$ mH
$R = 50$.

An arc of 5 amp under 300 v is obtained in this way. The pellet is made anode and the arc is burned for two minutes. No pre-arcing is applied.

The arc stand should be ventilated between successive exposures in order to remove vapours of Pb and Bi which might affect line intensities in the following exposures. Spectra are photographed in the first order of an *A.R.L.* two meter grating spectrograph (dispersion: 5 Å/mm), using *Gevaert Scientia* 38 B 50 film. The slit is adjusted to 30 μ and the whole aperture of the grating is used.

Processing and Measurement of Intensity Ratios

Exposed films are developed for 3 min at 18·3° C in a constant-temperature developing machine.

A metol-hydroquinone developer (*Ilford* ID 2) is used, diluted with 3/4 parts of water.

The photographic emulsion is calibrated by means of a two step calibration filter with a 50% transmission of the second step. A preliminary curve [5] is first drawn by measuring a number of lines in a two step iron spectrum. The calibration curve is obtained from the latter in the usual manner.

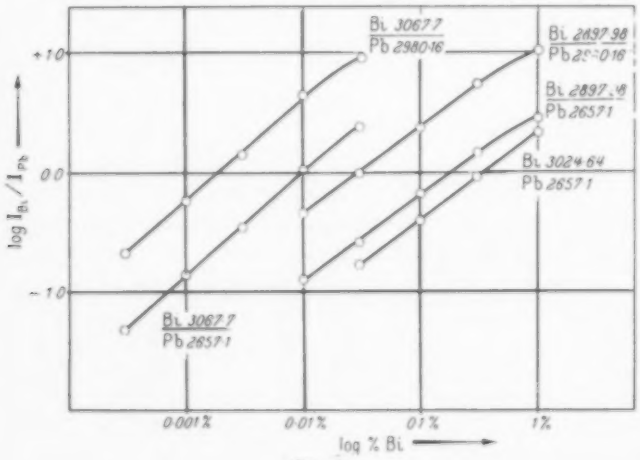


Fig. 2.

Line densities are measured with a *Zeiss* "Schnellphotometer" [8]. The background of each line is measured at a 0·50 higher wavelength.

Transformed densities according to KAISER [6] are plotted on a "Respektra" calculator [7]. A straight calibration curve for densities between 0·1 and 1·8 can be obtained with this type of calculator; for this purpose the actual factor of transformation $\varkappa$ should be calculated as reported by KAISER (*l.c.*) for the *particular case of emulsion and development conditions.* Blank exposures however, show a band term coincidence with the Bi 3067·73 line. The background of this line was measured at 3065·02 Å where another band term of the same intensity is found.

The log intensity ratio of various line pairs are calculated with the "Respektra" calculator from densities, taking into account the background both of standard and analysis lines.

The following line pairs were found to be the most suitable for analysis:

1. Bi 3067·73/Pb 2980; covering the range 0·0003–0·01 % Bi.
2. Bi 2898·98/Pb 2980; and
3. Bi 2898·98/Pb 2657; covering the range 0·01–0·3 % Bi.
4. Bi 3024·64/Pb 2657, covering the range 0·03–1 % Bi.

Working curves are shown in Fig. 2.

Standard Deviation

Standard deviation of log intensity ratios is calculated from exposures of standard samples according to

$$E = \sqrt{\frac{\sum v^2}{n-1}}$$

in which v represents the individual deviation of one measurement from the arithmetical mean and n the number of measurements. Results are shown in Table 1. The relative error in the determination of the percentage, F, is calculated from these values, taking into account the slope (tg α) of the various working curves. This error is shown in the same table.

Line pair	*n number of measurements*	*E stand. deviations on log int. ratio*	*F relative error on determ. of concentration %*
Bi 3067/Pb 2657 . . .	18	0·016	5·1
Bi 3067/Pb 2980 . . .	18	0·018	5·85
Bi 2898/Pb 2980 . . .	15	0·010	3·5
Bi 2898/Pb 2657 . . .	15	0·011	3·8
Bi 3024/Pb 2657 . . .	12	0·012	4·5

As can be seen from the table very reproducible results are obtained by the *pressed pellet method* using a mixture of graphite and oxide.

We are inclined to attribute these favourable results to the steadily burning D.C. arc which can be obtained using the pellets pressed according to the technique here described. This pressing technique presents the following advantages:

1. A very close electrical contact with the pellet holder, and a reproducible electrode temperature are obtained.
2. The arc is kept burning steadily in the middle of the pellet.
3. During the exposure a constant arc length is assured.

Summary

In the present paper a method is described for the spectrographic determination of small amounts of bismuth in lead (up to 1 %), using briquetted samples of oxides and graphite and a stabilized arc discharge. Pellets, very easy to manipulate and assuring a very close electrical contact with the holder, are prepared by pressing the graphite-oxide mixture on a brass support of the same diameter. The method is very sensitive and reproducible and can be successfully applied when pure lead or lead salts, which can be converted into oxides, are to be analysed for Bi.

References

[1] Breckpot, R.; Ann. Soc. Sci. Bruxelles 1933 **53** 219–247. [2] Milbourn, M. and H. E. R. Hartley; Spectrochim. Acta 1948 **3** 320. [3] Hasler, M. F. and C. E. Harvey: Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1941 **13** 540–544. [4] Woodruff, J. F.; J. Opt. Soc. Amer. 1950 **40** 192–196. [5] Churchill, J. R.; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1944 **16** 664. [6] Kaiser, H.; Spectrochim. Acta 1948 **3** 159–190. [7] Kaiser, H.; Spectrochim. Acta 1951 **4** 351–365. [8] Hansen, G.; Z. Tech. Phys. 1938 **19** 330–332.

VOL. 5 52/53

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 322 to 326. Pergamon Press Ltd., London

Über zwei neue Hohlkathoden-Entladungsröhren

H. Schüler und A. Michel

Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Received 5 August 1952)

Einer der Verfasser hat auf Grund von Beobachtungen von Paschen die Hohlkathode als Lichtquelle für Hyperfeinstrukturuntersuchungen weiterentwickelt [1], [2]. Dies geschah durch Kühlung der Röhre mit flüssiger Luft, wodurch die Temperatur im Entladungsraum soweit herabgesetzt werden konnte, daß für die Auflösung der Hyperfeinstrukturen der Doppler-Effekt nicht mehr hinderlich war. Neben der Herabsetzung des Doppler-Effektes bewirkt die Kühlung mit flüssiger Luft eine außerordentliche Reinheit der Spektren. Es ist also nicht nötig, die Röhre durch eine Vorbehandlung, wie es bei den üblichen Entladungsröhren der Fall ist, von Wasser, Kohlenoxyd, Fettdämpfen etc. zu reinigen. Weiter bedingt die Hohlkathode durch ihre geschlossene Form einen geringen Substanzverbrauch, und bei seltenen Untersuchungssubstanzen ist eine Wiedergewinnung des Materials ohne weiteres möglich [3].

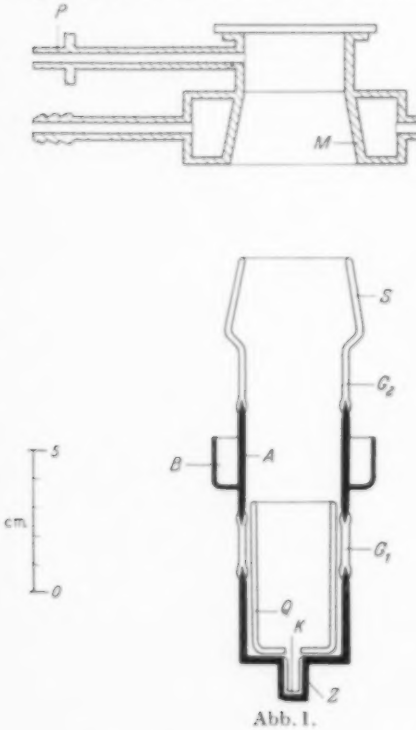


Abb. 1.

Im hiesigen Institut ist nun inzwischen die ursprüngliche Röhrenform (*l. c.*) weiterentwickelt und vereinfacht worden. Da in neuerer Zeit der Hohlkathode auch im Hinblick auf spektralanalytische Untersuchungen Interesse entgegengebracht wird, seien im folgenden die von uns jetzt verwendeten und bisher nicht veröffentlichten Formen beschrieben.

Die zwischen Anode und Kathode notwendige Isolation konnte bisher bei den gekühlten Hohlkathodenentladungen nicht ohne gewisse technische Komplikationen erreicht werden. Durch Verwendung von Metall-Glas-Einschmelzungen, wie sie in der Technik üblich sind, lassen sich diese Schwierigkeiten beheben. Im vorliegenden Fall handelt es sich um Kupfer-Glas-Einschmelzungen, die sich seit Jahren sehr gut bewährt haben. Sie sind nicht nur vakuumdicht, sondern halten auch die thermische

Belastung beim Eintauchen in flüssige Luft aus. Wie Abb. 1 zeigt, befindet sich zwischen Anode und Kathode ein Glaszylinder G_1 von 20 mm Höhe, der auf der einen Seite mit der Anode und auf der anderen Seite mit der Kathode verschmolzen ist. Die Anode selbst ist wieder mit einem zweiten Glaszylinder G_2 verschmolzen. Mit dieser einfachen Anordnung ist gleichzeitig eine unmittelbare Kühlung der Anode erreicht. Die am Anodenzylinder A angebrachte Metallrinne B hat folgenden Zweck: Beim Eintauchen der Röhre in flüssige Luft wird sonst zunächst die Kathode abgekühlt und saugt dabei die Reste noch vorhandener Verunreinigungen auf. Diese können beim Betrieb der Röhre wieder frei werden und im Spektrum in Erscheinung treten. Günstiger liegen die Verhältnisse dagegen, wenn man zuerst durch

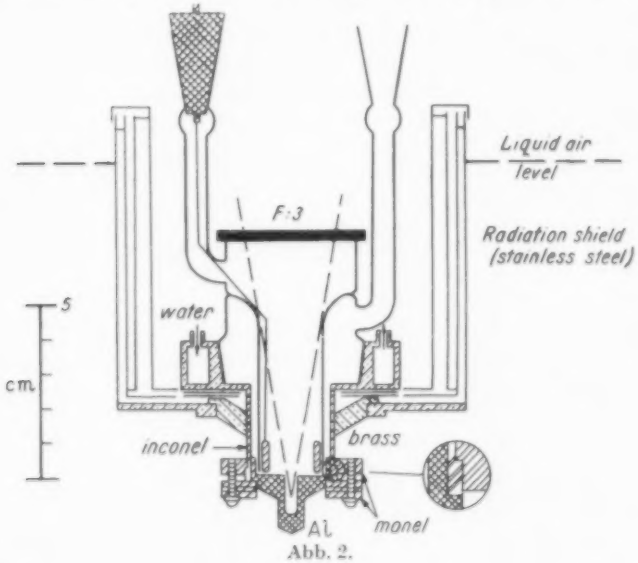


Abb. 2.

Einfüllen von flüssiger Luft in die Rinne die Anode abkühlt und so die Verunreinigungen dort zum Niederschlag bringt. Die Gefahr der Entgasung der Anode beim Betrieb der Röhre ist infolge des kleinen Anodenfalls sehr gering. Der Anschluß der Röhre an die Pumpe erfolgt durch einen Kernschliff S, in den der Glaszylinder G_2 ausläuft. Der Kernschliff paßt in einen wassergekühlten Metallschliff M, der durch ein aufgekittetes Quarzfenster abgeschlossen ist und den zur Pumpe führenden Stutzen P trägt. In das zylinderförmige Ende des Kathodenkörpers Z wird die eigentliche Hohlkathode K eingesetzt. Eine gewisse Schwierigkeit dieser Anordnung besteht darin, daß die volle Kühlwirkung der flüssigen Luft nur dann erreicht wird, wenn die Kathode sehr genau in den Zylinder Z hineinpaßt.

Wir haben deshalb in den letzten Jahren einer Anregung von Mack und Arroe folgend, deren Röhre in Abb. 2 wiedergegeben ist, die Kathode so umgebaut, wie es Abb. 3 erkennen läßt. Der kurze Kupferzylinder C ist durch ein 10 mm langes Neusilberrohr N verlängert. Dieses ist mit einem Außengewinde versehen, auf das sich eine Überfangmutter U aufschrauben läßt. In den Rand des Neusilberrohres ist eine Nut so eingedreht, daß zwei feine Federn stehenbleiben. Gegen diese Federn

wird mittels der Überfangmutter der Kathodenkörper K vakuumdicht angepreßt. Das Neusilberrohr ist an seinem oberen Ende zu einem Ring R erweitert, der den Zweck hat, die Überfangmutter fest anziehen zu können. Durch Verwendung der Überfangmutter ist ein gleichmäßiges Anpressen des Kathodenkörpers gewährleistet.

Das sich aus den Dimensionen der Röhre ergebende Öffnungsverhältnis beträgt ungefähr 1:5. Da die gebräuchlichen Quarzspektrographen im allgemeinen ein Öffnungsverhältnis kleiner als 1:5 haben, scheint eine Verkürzung der Röhre oder eine Vergrößerung ihres Durchmessers nicht zweckmäßig. Damit das Glasrohr G_1 zwischen Anode und Kathode nicht durch Kathodenzerstäubung belegt wird, ist ein Einsatz Q aus Quarz vorgesehen, der selbst keine Gase abgibt und leicht zu reinigen ist. Die Röhre hat folgende Vorteile: Unmittelbare und intensive Kühlung von Kathode *und* Anode, einfache Stromzuführung zu den Elektroden von außen her, ausreichendes Öffnungsverhältnis, schnelle Auswechselbarkeit der Kathode und geringer Verbrauch von flüssiger Luft.

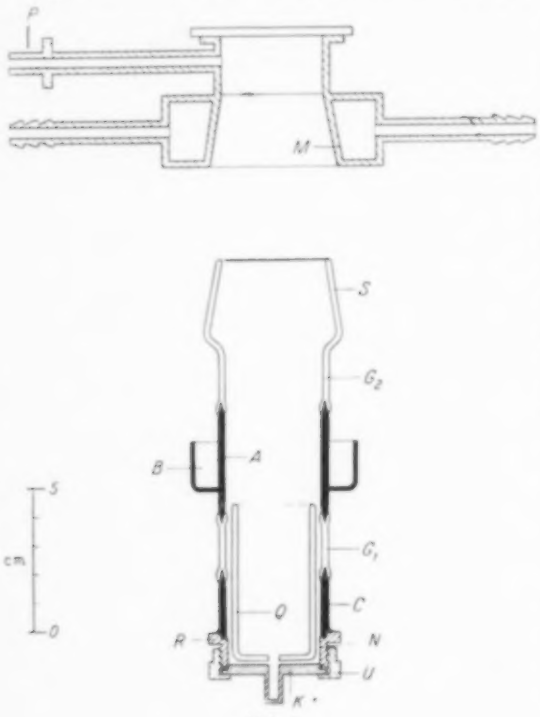


Abb. 3.

Ein zusätzlicher Kreislauf zur Reinigung des Trägergases ist bei dieser Röhre nicht erforderlich. Wenn spezielle Aufgaben die Beseitigung des Wasserstoffes notwendig machen, der ja bei Kühlung mit flüssiger Luft nicht kondensiert wird, kann man durch einen zweiten Stutzen (der gegenüber dem Stutzen P anzubringen ist) ein Kreislaufsystem einschalten, in dem mit Hilfe von erhitzten Calciumspänen der Wasserstoff entfernt wird.

Eine andere Konstruktion der Hohlkathodenentladungsröhre ist in Abb. 4 wiedergegeben. Hier wurde bewußt auf eine intensive Kühlung der Elektroden verzichtet. Um trotzdem den notwendigen hohen Grad von Reinheit zu erhalten, kann die aus Quarz hergestellte Röhre durch die Entladung selbst oder aber von außen durch einen Brenner unter dauerndem Abpumpen der freiwerdenden Verunreinigungen der Elektroden ausgeheizt werden. Wenn man danach die Röhre mit Wasser kühlt, erhält man sehr reine Spektren.

Wie Abb. 4 zeigt, ist der Boden der Röhre als 90°-Konus ausgebildet, in dem der Kathodenkörper liegt. Durch das Röhrchen R erfolgt die Stromzuführung zur Kathode. Auf der Kathode liegt eine durchbohrte Quarzscheibe Q, auf der der Anodenzylinder A steht, dem der Strom von der Wasserkühlung aus zugeführt wird. Um Kurzschlüsse infolge Kathodenzerstäubung zu vermeiden, ist ein kleiner Quarz-

VOL 5 1952/

zylinder Z in die Anode gesteckt. Durch die seitlich angebrachte Kapillare C wird das Röhrchen R ausgepumpt. Die Quarzröhre endet in einem Kernschliff S, der ebenso wie in Abb. 3 in einem wassergekühlten Mantelschliff M steckt. Die Stromzuführung zur Kathode läßt sich noch dadurch vereinfachen, daß an Stelle der Zufuhr durch das Röhrchen R eine Quarz-Metall-Einschmelzung benutzt wird.

Diese Röhre wird man dann anwenden, wenn zwar hohe Reinheit verlangt wird, aber keine flüssige Luft zur Verfügung steht. Für spektralanalytische Untersuchungen ist eine Herabsetzung des Doppler-Effektes nicht notwendig.

Wie aus den Untersuchungen von McNALLY, HARRISON und ROWE [5] hervorgeht, ist die Anwendung von Hohlkathodenentladungen zum Nachweis von Halogenen und Nichtmetallen aussichtsreich. Das gleiche scheint auch für leichtschmelzbare Metalle zu gelten. Die Verfasser haben eine Aluminiumlegierung folgender Zusammensetzung: 0,29 % Cu, 1,50 % Mg, 0,51 % Mn, 1,35 % Si, 0,72 % Fe, 0,50 % Zn, 0,10 % Pb, Rest Al sowohl mit dem PFEILSTICKERschen Abreißbogen [6] als auch in der Hohlkathodenentladung untersucht. Dabei sind in der Hohlkathode die Zink-, Blei und Magnesiumlinien viel intensiver als die Eisen- und Manganlinien derselben Aufnahme; außerdem treten sie gegenüber den Zink-, Blei- und Magnesiumlinien der Aufnahme mit dem PFEILSTICKERschen Bogen stark hervor. Cadmium, das im Prüfungsbefund des Herstellers der Legierung überhaupt nicht erwähnt war, wurde auch im PFEILSTICKERschen Bogen nicht beobachtet. Dagegen zeigte das Spektrum der Hohlkathodenentladung intensive Cadmium I- und Cadmium II-Linien. Dieser Befund ist ein weiterer Hinweis darauf, daß für den Nachweis leicht verdampfbarer Komponenten in Legierungen die Anwendung von Hohlkathoden erfolgversprechend ist. Andererseits zeigen Arbeiten von ROSEN [7], daß man auch Formen von Hohlkathodenentladungen bauen kann, die für eine systematische Untersuchung von Schwermetallen geeignet sind. Es besteht nach dem Gesagten wohl die Möglichkeit, die Hohlkathode für spektralanalytische Aufgaben mit Erfolg zu verwenden.

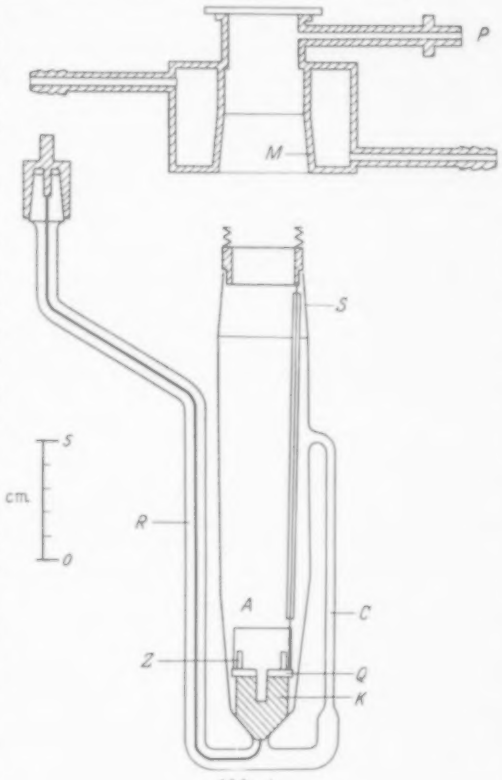


Abb. 4.

Zusammenfassung

Es werden zwei einfache Formen von Hohlkathodenentladungsröhren beschrieben, die sich bei der Lösung spektroskopischer Probleme bewährt haben. Das Hauptmerkmal der einen Röhre ist die Verwendung von Glas-Metall-Einschmelzungen,

die vakuumdicht sind und die thermische Belastung beim Eintauchen in flüssige Luft aushalten. Die zweite Röhre kann ohne flüssige Luft betrieben werden. Sie besteht aus Quarz und kann durch einen Brenner oder die Entladung selbst ausgeheizt und damit gereinigt werden.

Summary

Two simple forms of hollow cathode discharge tubes are described, which have been found useful for spectroscopic work. The chief advantage of the first type is the use of glass to metal seals which are vacuum-tight and resist the thermal shock of immersion in liquid air. The second tube can be used without liquid air cooling, it is made of quartz and can be cleaned out by heating with a burner, or by the discharge itself. The possible uses of such tubes in analytical spectroscopy are mentioned.

References

[1] Schüler, H.; Z. Phys. 1930 **59** 149. [2] Schüler, H. und Schmidt, Th.; Z. Phys. 1935 **96** 485. [3] Schüler, H. und Gollnow, H.; Z. Phys. 1935 **93** 612. [4] Arroe, O. H. und Mack, J. E.; J. Opt. Soc. Amer. 1950 **40** 386. [5] McNally Jr., J. Rand, Harrison, George R. und Rowe, Eugene; J. Opt. Soc. Amer. 1947 **37** 93. [6] Pfeilsticker, K.; Metallkunde 1938 **30** 211; 1941 **33** 267. [7] Rosen, B. und Ottelet, M. J.; Utilisation de la cathode creuse et d'un four à vide en spectroanalyses. Vortrag Spektroskopikertagung, Strasbourg 1950.

VOL
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1952, Vol. 5, pp. 327 to 328. Pergamon Press Ltd., London

Reinigung von Elektroden aus Spektralkohle

Dr. Ekkehard Preuss

Optische Werke C. A. Steinheil Söhne, München

Aufgabe

Die Herstellung von spektralreinen Kohle- und Graphitelektroden ist mehrfach beschrieben worden. Derartige, von verschiedenen Firmen angebotene Spektralkohlen sind oft außerordentlich rein, aber die daraus hergestellten Trägerelektroden für Pulver und Lösungen werden durch die Verpackung, durch Anfassen mit den Fingern, durch die Bearbeitung und durch Staub gelegentlich wieder verunreinigt. Diese nachträglichen Verunreinigungen z. B. von weniger als 0,1 γ Na, Mg, Ca, Si, Fe, Cu, Pb oder Hg können bei einer Spurenanalyse mit der sehr empfindlichen Glimmschichtmethode sehr stören, da sie wechselnd und zufällig auftreten. Es ist deshalb bei allen Spektralaufnahmen sehr kleiner Substanzmengen erforderlich, den ursprünglichen Reinheitsgrad der Spektralkohle durch ein zuverlassiges Reinigungsverfahren wiederherzustellen.

Verfahren

Diese *nachträglichen* Verunreinigungen sitzen im allgemeinen nur auf der Oberfläche der Kohleelektrode. Sie können durch einen starken Lichtbogen wieder beseitigt werden. Es ist zwar lange bekannt und beschrieben, daß ungereinigte oder schlecht gereinigte Kohleelektroden in einem Stativ derart gereinigt werden [1], [2], [3], [4], [5]. Dabei wird aber nur die Spitze ausreichend rein und heiß, außerdem brennt sie stark ab. Dies genügt aber vor allem bei tiefen Bohrungen nicht, wenn die Kohleelektroden mehrere mm lang gereinigt werden müssen. Dies ist nur möglich, wenn man die zweite Gegenelektrode (als Kathode!) beweglich macht und rund um die zu reinigende Kohleelektrode (als Anode!) führt, so daß der heiße Anodenbrennfleck alle Teile der Kohleoberfläche nacheinander bedeckt. Die bewegliche Gegenelektrode wird am bequemsten mit der Hand geführt, sie kann natürlich auch mechanisch geführt werden.

Reinigungsgerät

Nach diesen praktischen Erfahrungen wurde das in Abb. 1 gezeigte Reinigungsgerät entwickelt*. Die für den Gebrauch vorbereiteten Kohleelektroden (im allgemeinen 5 mm ⌀) werden in die Löcher eines länglichen Metallblockes *1* gesteckt. Die Löcher sind 7 mm tief und haben auf den 4 Seiten verschiedene Durchmesser. Eine durchgehende Bohrung von 3 mm ⌀ dient zum Herausstoßen von eventuell abgebrochenen Kohlestücken. Der Block wird auf 2 Kontakte des Reinigungsgerätes gesetzt. Die 5—10 cm lange Gegenelektrode aus reinster Spektralkohle wird in den Handgriff *2* eingespannt. Nach dem Einschalten der Spannung (110 oder 220 V Gleichstrom) mit Schalter *3* berührt man eine Kohleelektrode in dem Block *1* etwa 5—10 mm unterhalb der Spitze kurz mit der Gegenelektrode und führt sofort den Anodenbrennfleck rund um die Kohle aufwärts bis zur Spitze (Abb. 2). Die durch den Widerstand im Gehäuse eingestellte Stromstärke soll 15—20 A betragen, die Dauer des Ausglühens 5—10 sec. Auf richtige Polung muß geachtet werden.

Der Lichtbogen wird einfach durch Entfernen der Gegenelektrode gelöscht und dann erst ausgeschaltet. Es ist vorteilhaft, die Gegenelektrode mit der Hand zu führen, denn die Kohleelektrode kann entsprechend der vermuteten Verunreinigung, ihrer Länge oder ihres Durchmessers individuell behandelt werden. Die Kohle brennt nur wenig ab.

Der Block mit den nachgereinigten Kohleelektroden wird dann zum Einfüllen der Analysenprobe an den Arbeitsplatz gebracht. Die Kohleelektroden werden also direkt vor dem Gebrauch gereinigt. Deshalb ist man sicher, daß die Analyse nicht durch zufällige Verunreinigungen gefälscht wird.

Prüfung des Reinigungsverfahrens

Reinste Kohleelektroden, die absichtlich durch Bearbeitung mit Feilen, durch Überstreichen über Glas, durch Anfassen mit den Fingern und durch Auftragen von Staub verunreinigt wurden, erhielten nach dem Ausglühen wieder ihre ursprüngliche Reinheit. Im allgemeinen kann aber nicht erwartet werden, daß die so erzielte Reinheit besser als von den ursprünglichen Spektralkohlen ist.

* Hersteller: Gebr. Ruhstrat, Göttingen (Hann.).

Weiterhin wurden Spektralkohlen mit größeren Mengen verschiedener Stoffe verunreinigt. Während des Brandes konnte der Fortschritt der Reinigung an der wechselnden Farbe des Saumes der Bogenflamme beobachtet werden. Zum Beispiel ließen sich Alkalien, Fe, Co, Ni restlos beseitigen, ganz unbedeutende Reste blieben bei V, Ba, Ca und nur W und Ta konnten nicht ausreichend beseitigt werden. Diese Reihenfolge entspricht der Verdampfung entsprechend den Siedepunkten der auf der Kohle stabilen Verbindung (Element, bzw. Oxyd oder Carbid). Die spektralanalytische Prüfung wurde vor allem im sichtbaren Gebiet durchgeführt.

Es ist also auch moglich, Kohleelektroden nach der ersten Verwen-

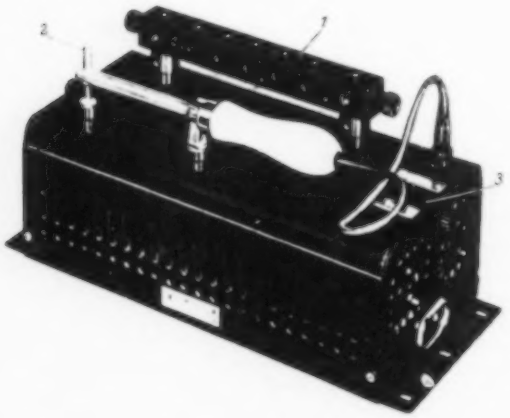


Abb. 1. Reinigungsgerät. *1* Metallblock für Kohleelektrode; *2* Handgriff für Gegenelektrode; *3* Schalter.

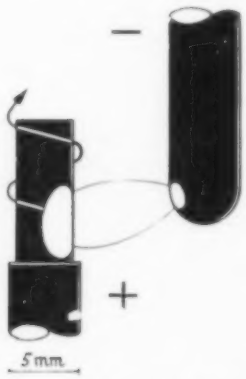


Abb. 2. Ausglühen mit beweglicher Gegenelektrode.

dung nochmals zu reinigen und zu verwenden, um Elektroden zu sparen [6]. Hiervon wurde vor allem bei Flüssigkeitsaufnahmen sehr kleiner Substanzmengen Gebrauch gemacht.

Zahlreiche Untersuchungen von sehr geringen Substanzmengen (1—30 γ), die in der Kathodenschicht nach Mannkopff und Peters durchgeführt wurden, konnten nur mit derartig gereinigten Kohleelektroden einwandfrei und sicher erledigt werden.

Zusammenfassung

Die Kohleelektroden aus reinster Spektralkohle werden vor dem Gebrauch auf mehrere mm Länge gereinigt, um zufällige Verunreinigungen zu beseitigen. Sie werden in einer einfachen Apparatur durch einen Lichtbogen, welcher mit einer beweglichen Gegenelektrode über das zu reinigende Stück geführt wird, ausgeglüht.

Summary

A device for cleaning short lengths of electrodes of spectroscopically pure carbon is described. It consists of a terminal block with sockets for the carbon rods and a movable carbon cathode connected to a resistance limiting the current to 20 amp. The electrode is moved by hand so as to traverse the surface of the positive electrode spirally with an arc, volatilising the impurities; and this is done just before impregnating the electrodes for analytical use.

Literatur

[1] Gerlach, W. und Rollwagen, W.; Metallwirtsch. 1937 **16** 1086. [2] Harvey, Ch.; Spectrochemical Procedures 1950, p. 123. [3] Heide, F.; Herschkovitz, E. und Preuss, E.; Chemie der Erde 1934 **7** 500. [4] Preuss, E.; Chemie der Erde 1935 **9** 380. [5] Standen, G. W. und Kovack, L.; Proc. Amer. Soc. Testing Mat. 1935 **35** (II) 79. [6] Strasheim, A.; Union of South Africa, Dept. of Agriculture Science Bulletin No. 264, 1946/47.

VOL
5
1952/

NOTES OF MEETINGS

The analytical section of the international union of pure and applied chemistry

The Analytical Section is composed of a Section Committee, a group of Commissions working on problems of general interest to analytical chemists and Subcommissions working under Commission auspices. The officers of the Section, elected at the meeting in New York are: President C. J. VAN NIEUWENBURG (Delft) 1951–53 Vice-President I. M. KOLTHOFF (Minneapolis)1951–53, Vice President P. E. WENGER (Geneva) 1951–55, and Secretary S. E. Q. ASHLEY (Pittsfield) 1951–55. They constitute the Executive Committee. The Section Committee, which is made up of the following membership, is responsible for the general conduct of Section activities:

The Officers of the Section

The President, Secretary and Treasurer of the Union
F. E. BEAMISH (Toronto) 1951–1953,
G. CHARLOT (Paris) 1951–1953,
R. C. CHIRNSIDE (London), 1951–1955,
F. FEIGL (Rio de Janeiro) 1951–1955,
J. GILLIS (Ghent) 1951–1953,
J. I. HOFFMAN (Washington) 1951–1955.

The Commissions which at present are carrying on the work of the Section are as follows:

Commission on Analytical Reactions—(Commission des Réactions Analytiques).

Commission on Microtechniques—(Commission des Microméthodes).

Commission on Physico-Chemical. Data of Analytical Interest—(Commission des Données Physico-chimiques d'intérêt analytique):

R. G. BATES (Washington), W. R. BRODE (Washington), G. CHARLOT (Paris). G. DUYCKAERTS (Liège), I. M. KOLTHOFF, Chairman (Minneapolis), H. A. LAITINEN, Secretary (Urbana), G. SCHWARZENBACH (Zürich), L. G. SILLÉN (Stockholm).

Commission on Terminology and Expression of Analytical Results—(Commission de Terminologie et de Symbolistique Analytiques):

D. H. DODD (Thorncliffe near Sheffield), R. J. FORBES, Chairman/Secretary (Amsterdam), R. GAUGUIN (Paris), F. D. TUEMMLER (Emeryville), G. T. WERNIMONT (New York).

The Commission on Physico-Chemical Data of Analytical Interest has divided its work among several Subcommissions concerned with the following:

Subcommission on Polarographic Data J. HEYROVSKY (Prague),
H. A. LAITINEN, Chairman (Urbana),
G. SEMERANO (Padova),
J. K. TAYLOR (Washington).
S. WAWZONEK (Iowa City).

Subcommission on Emission Spectrography W. R. BRODE, Chairman (Washington)
J. R. CHURCHILL (New Kensington)
A. GATTERER (Castel Gondolfo)
J. GILLIS (Ghent),
B. F. SCRIBNER (Washington)

Subcommission on Absorption Spectrography W. R. BRODE (Washington)
G. DUYCKAERTS, Chairman (Liège)
J. LECOMTE (Paris)
M. G. MELLON (Lafayette)
A. C. MENZIES (London)

Subcommission on Potentiometric Data

Subcommission on Oxidation-Reduction Potentials

Subcommission on Stability Constants of Complexes

Subcommission on Solubility Data

It is the intention of this Commission to sponsor the publication of critically selected values of constants and numerical data of importance to the work of analytical chemists, and to provide analytical chemists with authoritative data and consistent conventions for reporting results.

The Commission on Terminology and Expression of Analytical Results has begun the study of the format of analytical methods, symbols and units for expressing analytical results, the definition of terms relating to sampling, precision and accuracy, quality control, design of experiments and so on. A glossary of terms with equivalents in various languages is also under consideration.

The next meeting of the Section, its Section Committee and the Commissions will take place in Oxford, England, at the time of the Congress on Analytical Chemistry.

VOL
5
1952/

Symposium on molecular structure and spectroscopy, Columbus, 9–13 June 1952

The Ohio State University, Columbus, under the sponsorship of the Department of Physics and Astronomy and the Graduate School of the University, has held a Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy. The following are abstracts of some of the papers presented at this meeting.

The ultraviolet spectra of molecules

CURVE ANALYSIS OF THE ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS

C. SANDORFY and R. N. JONES

Division of Chemistry National Research Council Ottawa, Ontario, Canada

An attempt has been made to fit the envelope of the ultraviolet absorption spectrum of a polynuclear aromatic hydrocarbon in solution by GAUSS functions of the form:

$$\varepsilon_\nu = \varepsilon_{\max} e - \left(\frac{\Delta\nu}{\theta}\right)^2$$

where $\Delta\nu = \nu - \nu_0$, ν_0 being the frequency of the band center, and $\theta = \Delta\nu$ where $\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\max}}{e}$

Such analyses have been carried out for the spectra of the twelve isomeric monomethyl-1,2-benzanthracenes in n-pentane solution both at room temperature and at −100° C over the range from 2300 to 4000 Å.

To obtain a satisfactory fit with the experimental curve it is sometimes necessary to introduce component bands which are totally submerged below the absorption envelope. In most cases where such "hidden bands" have been postulated for the room temperature spectra, they have subsequently been resolved in the low-temperature spectra. This substantiates the belief that such bands have a real significance and are not mathematical artifacts.

From such curve analysis it is inferred that five distinct electronic band systems occur in the spectrum of 1,2-benzanthracene between 2300 and 4000 Å.

NEAR ULTRAVIOLET SPECTRUM OF ACETYLENE

K. K. Innes

Division of Physics National Research Council Ottawa, Ontario, Canada

Absorption bands of acetylene in the region 1970 to 2470 Å have been photographed in the fourth and fifth orders of a twenty-one-foot grating spectrograph at absorbing paths of 0·007 to 70 m-atmospheres. The seven progressions of bands found by previous workers were observed. In each progression the fine structure is essentially the same for all bands. The temperature dependence of at least one band from each of the progressions has been checked by cooling a one-meter absorption tube with dry ice. In measuring the fine structure special attention has been given to the least overlapped bands of those originating in the lower vibrational state. Their rotational analysis will be discussed.

VOL. 5 52/53

THE ELECTRONIC STATES OF THE NAPTHALENE CRYSTAL

O. Schnepp and D. S. McClure

Department of Chemistry University of California Berkeley, California

The electronic states of the naphthalene crystal were studied for the dual purpose of providing support for the analysis of the gas phase fluorescence and testing the existing theories of the excited states of molecular crystals.

We first studied the polarized emission of the three crystallographic planes of single oriented naphthalene crystals at 20° K and 77° K. All the lines of the emission are predominantly polarized along the *b*-axis. The unpolarized spectrum is the same as was found by Obreimov and Shabaldas and shows many similarities to the gas phase fluorescence, which was recently investigated by the authors. According to theory, 3,4,5 two electronic states belonging to different representations of the factor group of the crystal should appear in the crystal for every electronic state of the free molecule. The fluorescence is resolved into two band systems, one beginning at 31 060 cm^{-1} and the other at 29 945 cm^{-1}. The latter system appears with greater sharpness in the emission at 77° K from the AC plane than does the 31 060 system. Furthermore, it is difficult to find a reasonable vibrational analysis which fits the 29 945 system into the 31 060 system. The two systems are both strongly polarized along the *b*-axis. It can then be argued, with certain assumptions, that the transition in the free molecule is along the short axis of the molecule. According to the vapor fluorescence analysis and the vapor absorption analysis the longest wavelength transition is symmetry forbidden. The theory of symmetry forbidden transitions in molecular crystals has not been developed, however, and the above conclusions are valid only after extrapolation of the existing theory for allowed transitions.

We have also reexamined the absorption of naphthalene single crystals and have studied the absorption and fluorescence of mixed crystals containing naphthalene. These experimental data provide a basis for a correlation between the electronic states of the free molecule and those of the crystal.

DEVIATION CONCEPT OF DYES

L. G. S. Brooker

Research Laboratories Eastman Kodak Company Rochester, New York

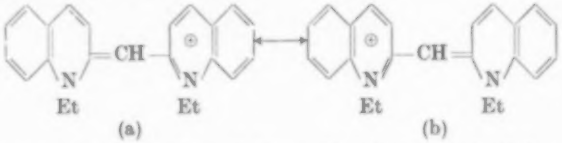
Long "conjugated" chains of carbon atoms (*i.e.*, atoms linked by alternating single and double bonds) have long been recognized as an essential component of dye molecules. However, while such chains are necessary for the appearance of deep color in organic compounds, they

are not sufficient, for certain compounds containing long conjugated chains (*e.g.*, the diphenylpolyenes and the p-polyphenyls) absorb at relatively short wavelengths. For deep color it is necessary that the linkages of a conjugated chain should be readily reversible in the sense

or, otherwise expressed, that the resonance structures containing the two forms of the chain should be of as nearly the same energy as possible.

In symmetrical cyanines, for example,

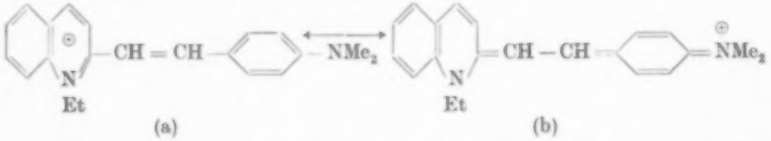
I



(a) (b)

the two extreme resonance structures I a and I b are identical, and the linkages of the conjugated chain are completely delocalized. However, in

II



(a) (b)

which is structurally unsymmetrical, it is easy to show that II a is of lower energy than II b, and the single- or double-bonded character of the individual linkages of the chain thus correspond more closely to II a than to II b. The absorption lies at appreciably shorter wavelengths (by an amount called the "deviation in λ_{max}") than if II a and II b were energetically equivalent.

"Deviations" worked out for many dyes provide a means of classifying dyes; the smaller the deviation the greater the delocalization of the linkages of the conjugated chain, and the deeper the color of the dye, other things being equal. In some cases at least the intensity of absorption appears to reach a maximum value in energetically symmetrical dyes (*e.g.*, I). The generality of this latter findings is now being investigated and will be reported.

Microwave spectroscopy

MICROWAVE SPECTROSCOPY AT HIGH TEMPERATURE: SPECTRA OF CsCl AND NaCl

M. L. Stitch, A. Honig, and C. H. Townes
Columbia University, New York, New York

A spectrometer for measurement of microwave absorption by gases at high temperature has been constructed, and with it spectra of gaseous NaCl, KCl, CsCl, and TlCl have been obtained. Microwaves pass through a 5-foot absorption cell which can be held at temperatures at least as high as 875° C. Absorption lines are modulated by Stark effect to give sensitive detection.

At approximately 775° C the pure rotational transition $J = 1 \rightarrow 2$ of NaCl was observed. Frequencies for the two Cl isotopes and various vibrational states have been obtained. These give $B_e(Cl^{35}) = 6536{\cdot}9 + 0{\cdot}3$ Mc, $\alpha_e(Cl^{35}) = 48{\cdot}1 \pm 0{\cdot}1$ Mc, and the internuclear distance $r_e = 2{\cdot}3606 \pm 0{\cdot}0003$ Å. Frequency measurements of the absorption lines were made with a frequency standard. However, experimental conditions gave lines several megacycles broad, which limited the precision of measurements.

A measurement of the ratio of intensities of the $NaCl^{37}$ $v = 0$ and $NaCl^{35}$ $v = 3$ lines gives a value for the vibrational frequency $\omega_e(35) = 378$ cm^{-1} if the dipole moment is assumed independent of vibrational state. Including a reasonable variation of the dipole moment, this measurement may be in error ± 15 %. It agrees well, however, with a value of 380 cm^{-1} obtained by Levi.

At approximately 715° C, the $J = 5 \rightarrow 6$ transition of CsCl was observed and lines listed in Table II were measured. These give values $B_e(Cl^{35}) = 2163{\cdot}8 \pm 0{\cdot}2$ Mc, $\alpha_e(Cl^{35}) = 10{\cdot}06 \pm 0{\cdot}06$ Mc, and the internuclear distance $r_e = 2{\cdot}9041 \pm 0{\cdot}0003$ Å.

VOL 5 1952/

The observed spectrum of KCl gave molecular constants in agreement with those found by measurement of rotational transitions in molecular beams. A rich spectrum of lines between 25000 Mc and 23500 Mc was observed in TlCl vapor at approximately 305° C. This spectrum showed no obvious regularities, and cannot be produced by a diatomic molecule, so that the vapor of TlCl must contain a considerable amount of dimers or some other combination of Tl and Cl.

It may be noted that the r_e value of CsCl is 4 % less than the value of $3{\cdot}02 \pm 0{\cdot}03$ Å obtained from electron diffraction measurements of the average overall vibrational states at 1200° C, but falls within the experimental error of a molecular beam measurements which is $2{\cdot}88 \pm 0{\cdot}03$ Å. Likewise the r_e value for NaCl is 5 % less than the value of $2{\cdot}48 \pm 0{\cdot}03$ Å given by electron diffraction measurements. This discrepancy is unexplained.

The value of α_e for $CsCl^{35}$ obtained from molecular beam measurements of the product of the dipole moment and the moment of inertia is $15{\cdot}6 \pm 1{\cdot}5$ Mc. The large discrepancy between this result and the directly measured value given here may be due to an incorrect assumption about the variation of the dipole moment with vibration state.

Infrared vibration spectra

REDUNDANCIES AND POTENTIAL CONSTANTS OF POLYATOMIC MOLECULES

S. R. Polo and M. K. Wilson

Mallinckrodt Chemical Laboratory, Harvard University, Cambridge, Massachusetts

In the vibrational analysis of polyatomic molecules it often happens that, for symmetry reasons, a greater number of internal coordinates is used than is needed to describe the molecular motions.

The difficulties arising for the definition of certain potential constants are considered and the implications regarding the transfer of potential constants are discussed.

THE VIBRATIONAL SPECTRA OF DIMETHYLAMINODIBORANE

D. E. Mann

School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota

The infrared and Raman spectra of dimethylaminodiborane, $(CH_3)_2NB_2H_5$, and its deuterated relative, $(CH_3)_2NB_2D_5$, have been determined. A satisfactory vibrational assignment has been achieved. Depolarization data have helped to confirm the C_{2v} configuration.

THE INFRARED SPECTRUM OF DETENE

W. H. Fletcher and W. F. Arendale

Department of Chemistry, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee

The infrared spectrum of CD_2CO and the spectrum of mixtures of $CHDCO$, CD_2CO and CH_2CO have been observed from 2·5 to 25 μ with a Perkin-Elmer Model 12-C Spectrometer. In re-examining the spectrum of CH_2CO, a record of the KBr region has been obtained with much greater resolution than has been previously reported.

Grating spectra have been recorded over the regions of ν_4, ν_5, ν_6, ν_8, and $2\nu_9$ for CH_2CO and ν_3, ν_4, ν_6, and $2\nu_9$ for CD_2CO. The analysis of some of these bands has been carried out and moments of inertia have been obtained for both molecules.

Examination of the prism and grating spectra lead to significant changes in the assignments of ν_5 and ν_8 which were given by Halverson and Williams for CH_2CO. Assignments of the other fundamentals of CH_2CO remain unchanged. A satisfactory assignment of the observed bands of CD_2CO and $CHDCO$ has been obtained.

NEW HIGH DISPERSION MEASUREMENTS ON CD_4

H. M. Kaylor and A. H. Nielsen

Department of Physics, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee

The infrared spectrum of CD_4 has been examined from 900 cm^{-1} to 7000 cm^{-1} with the University of Tennessee prism-grating spectrograph, utilizing gratings of 15000, 7200, and 3600 lines per inch. In order to detect overtone and combination bands, the lead sulfide region was mapped using a multiple reflection cell 50 cm in length with up to forty traversals.

About twenty bands were resolved, including those originally measured by NIELSEN and NIELSEN. These bands, ν_3, ν_4, and $\nu_1 + \nu_4$, were observed at considerably higher resolving power, and a more complex structure seemed to be indicated than was shown in the original measurements. In particular, the rotational lines in the high-frequency branch of the fundamental vibration, ν_4, were resolved into multiplets.

Because of the Coriolis interaction between the modes, ν_2 and ν_4, it is possible for the normally infrared inactive mode, ν_2, to appear in the infrared if the two modes of vibration are of approximately the same frequency. A band identified as ν_2 was observed at 1092 cm^{-1} whereas ν_4 appeared at 996 cm^{-1}. This value for the band center differs considerably from the value obtained from the Raman spectrum of the first overtone, $2\mu_2$.

An analysis of the rotational structure has been made for the vibrational states, ν_2, ν_3, ν_4, $2\nu_2$, and $\nu_1 + \nu_4$, taking into account the Coriolis interaction between vibration and rotation, but not the K-splitting of the rotational lines. Rotational analysis is progressing on other bands, but because of the overlapping of bands, it has been possible to identify only a few lines near the band centers up to the present time.

Theory of infrared and microwave spectra

THE EMISSION OF RADIATION FROM DIATOMIC GASES. IV. EMISSIVITY CALCULATIONS FOR CO AND HCl FOR NON-OVERLAPPING ROTATIONAL LINES AS A FUNCTION OF TEMPERATURE AND OPTICAL DENSITY

S. S. PENNER

Guggenheim Jet Propulsion Center, California Institute of Technology, Pasadena, California

VOL 5 1952

Simplified expressions have been developed for the engineering emissivity of uniformly distributed diatomic gases for nonoverlapping rotational lines with a resonance contour. Unfortunately the rotational half-widths for spectral lines arising from transitions between excited vibrational energy levels are generally not known. For this reason it was necessary to make the assumption that the rotational half-widths for transitions of the form $n \rightarrow n + v$, $v = 1$ or 2, are identical. The theoretical analysis is, however, sufficiently general to be useful without modification when accurate data concerning the dependence of line-width on vibrational excitation become available. Explicit expressions have been obtained for the contributions to the total emissivity associated with individual vibration-rotation bands.

Representative emissivity calculations have been carried out for CO and HCl. Comparison of the calculated emissivities of CO with experimental data shows only fair agreement, suggesting either that the assumed description of rotational half-widths is inadequate or else that the empirical emissivity data are not reliable at elevated temperatures.

Far infrared spectroscopy

SPECTROSCOPY OF THE FAR INFRARED

Randall Laboratory of Physics, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan

A descriptive account is given of the experimental development of the spectroscopy of the far infrared.

A FAR INFRARED SPECTROGRAPH

R. A. OETJEN, W. H. HAYNIE, W. M. WARD, R. L. HANSLER, E. E. BELL, and H. E. SCHAUWECKER

Department of Physics and Astronomy, The Ohio State University, Columbus, Ohio

Problems involved in the design of a far infrared spectrograph for use in the region between 70 and 250 cm^{-1} are discussed. Details of the instrument constructed are given.

MEASUREMENTS IN THE FAR INFRARED SPECTRAL REGION

R. L. HANSLER, E. E. BELL and R. A. OETJEN

Department of Physics and Astronomy, The Ohio State University, Columbus, Ohio

Spectroscopic data in the region from 70 cm^{-1} to 250 cm^{-1} are presented for several solids and gases. Among the later are data for HCl, HBr, DCl, NH_3, H_2O, and H_2S.

FAR INFRARED SPECTRA OF HIGH POLYMERS

S. KRIMM and G. B. B. M. SUTHERLAND
Randall Laboratory of Physics, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan

The infrared spectra of a number of high polymers have been recorded in the range between 20 μ and 110 μ in order to explore the possibilities of this region for structural work on such compounds. The number of bands found varies from none (polyethylene) to eight (Saran). It has been found that the spectra of some polymers in this region depend upon the state of orientation and crystallinity in the specimen (*e.g.*, mylar and rubber). The spectra of a few selected compounds will be discussed in detail to illustrate how tentative assignments of the observed bands may be made to a) group vibrations, b) skeletal vibrations, and c) intermolecular vibrations. The last class of vibrations is of particular interest in relation to hydrogen bonding.

ROTATION SPECTRA IN THE REGION FROM 100 TO 600 MICRONS

T. K. MCCUBBIN, Jr., and W. M. SINTON
The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland

The authors have constructed a far infrared grating spectrometer capable of 1 to 2 cm^{-1} resolution in the region of the spectrum from 100 to 600 microns. This instrument will be described briefly. Rotation spectra will be reported of the following gases: HCl, NH_3, H_2O, H_2S, HBr, and CO.

FAR INFRARED ATMOSPHERIC TRANSMISSION

W. M. SINTON
Physics Department, The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland

VOL. 5 52/53

Measurements of the transmission of the atmosphere have been made in this laboratory for path lengths up to 50 feet in the wavelength region, 100 to 600 microns. These measurements show rapidly diminishing absorption by atmospheric water vapor at the longer wavelengths and raise the question of the feasibility of detecting solar radiation at wavelengths around one millimeter.

The solar radiation was detected with a telescope which consisted of a twenty-four-inch searchlight mirror, a Golay detector at its focus, and black paper filters. The amount of incident flux from the sun was estimated by comparison to that received from a black body source. A transmission echellette grating was used to obtain the spectrum of the solar radiation. It was found that the radiation consists of a band which extends from one to two millimeters wavelength, with a maximum at 1·5 mm.

PRESSURE BROADENING OF PURE ROTATION LINES OF WATER VAPOR SPECTRUM IN THE REGION 490–590 cm^{-1}

W. H. CLOUD
The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland

The spectra mentioned in the title were obtained with a grating giving 2 cm^{-1} resolving power. The amount of water vapor penetrated varied from 0·0045 to 0·081 cm of precipitable water. This was pressured by N_2 at pressure varying from 2 to 64 cm of mercury. The geometrical path length was 625 feet. The vapor was at room temperature.

The spectra were predicted from pure rotation line strengths supplied us by Dr. W. S. BENEDICT, using a constant half-width of 0·02 cm^{-1} for all lines. Discrepancies with observations are ascribed to variation of half-width (by a factor of four). A reasonable interpretation of this variation is offered.

Infrared detection and recording of spectra

A LOGARITHMIC SCALE FOR THE NATURAL SPACING OF SPECTRAL DETAIL

J. S. ARD
Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry, Agricultural Research Center, Beltsville, Maryland

Because of the indecision about selecting a single standard from among the current spectral scales, a critical study was made to determine the basis that would give natural spacing to the

spectral detail and thereby gain such a distinct advantage as to promise a permanent solution of this problem. The conclusions are drastically different from those toward which popular conceptions had been leading and in general confirm and extend some ideas reported by SHURCLIFF, the potentialities of which apparently were not widely recognized. The quality necessary for a natural distribution of the spectral detail, which has been lacking and is sought here, may be defined as constant graphical resolution.

The contest between the wavelength and frequency scales seems virtually undecidable, because each bears a reciprocal relation to the other and therefore the dispersions are not fundamentally different except in direction. Each gives unnatural spacing that can only be increasingly unsatisfactory as progress extends the spectral scopes and connects the different fields; moreover, each has the intrinsic defect of continuously distorting the detail towards a condition of infinite crowding in one direction and of infinite dispersion in the other.

In this case, as in those of hydrogen ions and radiation intensities, a distinction must be made between the dual purposes and vectoral relations of the primary units, which apply to numerical evaluations with the spacing relations of a highly dispersing rate, and of secondary units, which apply to the spacing relations at a deaccelerated rate. The de-acceleration must be logarithmically based in order to change between the infinite limits at a constant rate, to be graphed in proportion to the chief effects, and to accord with common geometric methods and the equivalent simpler forms of mathematics. Another consideration is that halving and doubling processes are the most frequent in this case, as in other natural phenomena, besides being the most convenient mechanically; therefore a base of 2 for the logarithmic deacceleration is desirable. Since our common numerical scale is based on a cycle of 10, instead of on one of the simple powers of 2, as it presumably should have been, the best acceleration accord between the natural needs and the numerical system is obtained by introducing the factor $\log_{10} 10/\log_{10} 2$, so that doubling is recognizable by occurring at definite repeating points on the 10 cycle. In consideration of the need for wieldiness of numbers, it is desirable to select one constant that spreads the doubling of the primary units to cycles of 100 of the logarithmic units, and another constant that places the scale on a basis whereby most of the natural waves can be expressed in positive figures and to an exactness in the thousands place by four figures before the decimal.

By introducing these concepts into the equation of the straight line, using $\log_2 k_\lambda$ as an entity, the fundamental equation for the new units, thought of as universal units and designated Usu, becomes

$$\text{Usu} = k_1 \log_2 k_2 \lambda + k_3$$

Because lateral shifting of the scale to a selected orientation point would offer insufficient advantage to justify the additional complexity when the numerical system has an unnatural base of 10, this constant may be dropped; the practical equation then becomes

$$\text{Usu} = 332{\cdot}19280 \log_{10} 10^9 \mu, \text{ or } 332{\cdot}193\ (9 + \log_{10} \mu)$$

The validity of the equation has been tested by using spectral data in the range from 0·1 to 38 μ on the same grid, and no evidence of unnatural spacing trends was found. Also, the equation gives convenient values to the units between such extremes as cosmic rays (0·0005 Å, 564 Usu) and radio waves (1500 kc, 5747 Usu).

Since the quality of naturalness inherently holds advantages beyond the ability of being fully estimated or appreciated, a positive decision about the truth of the contention that the scale is natural should determine its acceptance, at least in regard to the fundamental principles. Some of the advantages (certain ones of which are also considered to be criteria of naturalness successfully met) are: The scope is infinite, and the applicability covers all known radiations; constant geometric and graphical resolution is attained; relations to instrumental factors become more natural and often simpler; the bands tend to be in series and systems which have recognizable features and from which mathematical relations are evident; and (as with a slide rule) the calculation becomes largely a simple mechanical manipulation of distances, except for additions and subtractions, which must depend on a supplementary nonlinear scale.

APPLICATION OF SERVOS TO SPECTROSCOPY

C. W. MILLER, A. SAVITZKY, and L. B. SCOTT

The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Connecticut

Servomechanisms are now being used widely in the instrumentation for spectroscopy. The advantages of such designs are well recognized. However, these advantages are best realized

VOL 5 1952/

only if great care is taken in the design, and if the user employs the resulting design to best advantage. It is also very important that the user recognize certain limitations which may arise.

Inevitably, noise, or undesired signal, is present along with the true spectral data. Someplace in the system an effort is made to attenuate the noise without appreciably affecting the spectral data. Often this is done with a filter. Also, elements in the servo can be used to attenuate the noise, and this action is discussed.

The effort to reduce the noise to an acceptable level results, even in the optimum condition, in some loss of spectral data, and can significantly affect resolution either by attenuating certain portions of the spectra where it is rapidly varying, or by accentuating certain characteristics of the spectra.

Another effect which is encountered arises from friction, backlash, or other nonlinearities. Commonly this is called "deadspot" and is characterized by the system not following small inputs.

For spectral lines which have steep sides, or for any spectra which is scanned rapidly, one can reach a condition in which the recording mechanism cannot travel at the required velocities. This can, of course, result in serious falsity of the spectra at and near regions of this excessive velocity.

Design techniques aimed at minimizing such difficulties as listed above are discussed. Examples are given of the effect of such difficulties and considerations for optimum usage are suggested.

ENERGY-LIMITED RESOLUTION WITH INTERFEROMETRIC DISPERSING ELEMENTS

C. S. Rupert

The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland

VOL. 5 62/53

The spectral resolution attainable with a grating spectrometer under energy-limited conditions is examined. Other factors being equal, it is found to improve with increase in the theoretical diffraction-limited resolving power of the grating. This characteristic determines the manner in which a given grating should be mounted and used. The reflection echelon, which is essentially a coarse grating, offers one means of improving energy-limited resolution.

Limitations which are inherent in a grating made up of laterally-spaced rulings are avoided in a stratified "grating-in-depth", formed by evenly spaced layers of low reflectivity. A similar advantage lies with the Fabry-Perot etalon. Ideally, the energy flux per unit spectral bandpass available with these devices is two orders of magnitude greater than that provided by a laterally ruled grating of the same area. Possibilities and limitations in realizing this gain are considered.

A RECORDING GONIOMETRIC SPECTROPHOTOMETER

C. Clark

Department of Physiology, Cornell University Medical College, New York, New York

For complex samples, the amount of radiation that is deviated by the sample from the direction of the direct beam is not readily calculated. This "scattering" also increases the effective optical path length within the sample, and in general absorbance is not directly proportional to sample thickness. To calculate radiation transfer through such a sample, it is necessary to know some "scattering function" as well as absorptivity for all wavelengths considered.

An instrument has been constructed that allows a detector to be automatically scanned in circular arcs about the vertical axis through a sample, and manually moved in 10° steps from the horizontal plane of the sample and direct beam to a position perpendicular to this plane. Part of the reflected scatter can be measured, with some three-eighths of the sphere about the sample being covered. This instrument will be described, together with certain calibration problems and preliminary data on the visible and near infrared scattering of human skin.

Infrared instrumentation

A NEW PHOTOMETRIC SYSTEM FOR AN ULTRAVIOLET SPECTROPHOTOMETER

R. C. Hawes and H. Cary

Applied Physics Corporation, Pasadena, California

Several photometric systems for the automatic recording of ultraviolet transmittance are discussed. Optical balance systems are held to be less advantageous than electrical balance systems for instruments of high accuracy and wide wavelength range because of difficulties

with available optical attenuators. Electrical balance systems employing space or time separation of the sample and reference signals are shown theoretically to have a better signal-noise ratio than systems employing phase or frequency separation when operated with multiplier phototubes. The space separation systems, which employ separate phototubes for the sample and reference radiation, have an advantage in simplicity, but encounter difficulties in work demanding the highest accuracy because of drift in the relative sensitivities of the two phototubes. On the basis of these considerations, a time separation photometric system was chosen for further development. The resulting system is described in detail.

The optical system employs a mirror rotating at 30 cps which directs the monochromatic radiation alternately through the sample and reference cells to the single phototube. A shutter on the mirror shaft produces a dark interval while the transfer takes place. The phototube signals are passed through an amplifier whose dc bias is adjusted twice each cycle so that the output during the dark interval is zero.

At the output of the amplifier, the reference signal is separated from the sample signal by means of a synchronous switch. The ratio of the separated signals is taken by an exponential slidewire associated with circuits which drive the recorder pen motor so as to balance the slidewire. An auxiliary circuit drives a slit control motor so as to maintain the reference signal at a constant level. A dual pen recorder with a 1·0 sec period is used which gives absorbance recordings in the ranges 0–1·1 and 1·0 to 2·1 on an 11-in. chart. In these ranges, the over-all rystem reproduces 0·001 absorbance units and appears to be accurate within 0·003 units.

Line widths, pressure broadening, hydrogen bonding

STUDIES OF ABSORPTION INTENSITY AND LINE WIDTH IN THE 2·7 μ BAND OF H_2O

W. S. Benedict

The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland

and

S. Silverman

Applied Physics Laboratory, The Johns Hopkins University, Silver Spring, Maryland

The 2·7 μ band of H_2O has been observed at a number of optical densities with the 7200-line vacuum grating spectrometer. The water content was varied by reducing the pressure within the spectrometer, and by varying the optical path at atmospheric pressure outside the fully evacuated spectrometer. The effective spectral slits were of the order of 0·16 cm^{-1}, and the scanning rate was reduced so that the records should give the true line shape as passed by the exit slits. By measuring the dependence on pressure and water content of the peak absorption of a number of well-separated lines, and of the minima between close lines due to the absorption in their wings, it is possible to determine both the strengths and widths of individual lines. The line strengths show some deviations from those calculated for the rigid asymmetric rotator, in that P-branch lines are relatively stronger, R-branch lines are relatively weaker, than the theoretical strengths, the anomaly increasing at higher J. There also appears to be a variation of width from line to line with those arising from levels of lowest energy being in general the broadest.

The results will be discussed in the light of other recent experimental studies on H_2O.

Application of infrared spectroscopy to chemical physics

INFRARED GRATING AND PRISM STUDIES ON POLYETHYLENE: II. OXIDATION

F. M. Rugg, J. J. Smith, and R. C. Bacon

Research Department, Bakelite Company, A Division of Union Carbide and Carbon Corporation, Bloomfield, New Jersey

Polyethylene can be heat-oxidized in air when temperatures in excess of 125° C are employed or photo-oxidized when exposed to ultraviolet radiation during weathering. Infrared spectrophotometric studies show that during these types of oxidation carbonyl groups are formed and the concentrations of the three types of carbon-to-carbon double bond groups present are altered.

VOL 5 1952/

Grating spectra in the 5·6 to 6·0 micron region reveal that the carbonyl groups formed by heat-oxidation are mainly ketonic although some aldehyde and acid groups are also present. In photo-oxidized samples, the carbonyl groups are rather well distributed among the aldehyde, acid, and ketone forms.

For oxidized samples showing moderately intense carbonyl absorptions, there is a small increase in the concentration of RHC = CHR groups for both types of oxidation. Although both heat- and photo-oxidation produce decided decreases in the concentration of $RRC=CH_2$ groups, this change is more pronounced in the photo-oxidized samples. Finally, there is a small decrease in the concentration of $RHC = CH_2$ groups in the heat-oxidized samples which stands in contrast to a large increase in concentration of $RHC = CH_2$ groups produced by photo-oxidation.

Limited results obtained in following the heat-oxidation of polyethylene indicate the formation of unstable hydroperoxide groups as the oxidation progresses.

THE CORRELATION OF ULTRAVIOLET AND INFRARED SPECTRA IN THE ELUCIDATION OF STRUCTURE OF SOME PYRIMIDINES

SISTER MIRIAM MICHAEL STIMSON

Siena Heights College, Adrian, Michigan

An empirical comparison of the infrared and ultraviolet spectra of a series of isomeric amino-pyrimidines with the corresponding hydrochlorides has been made. Although the vibrational spectra are too complex for detailed analysis, the effect of hydrochloride formation on the spectrum enables correlations with probable structures to be drawn. This is particularly helpful since the compounds investigated may exhibit tautomerism between the keto-enol and/or the amino-imino structures which might influence the metabolism of the natural occurring compounds of this type.

The effect of ring substituents in modifying the spectral response to hydrochloride formation is very striking in the series:

$2\text{-}NH_2$-pyrimidine, $2\text{-}NH_2$-6-Cl-pyrimidine, $2\text{-}NH_2$-OH-pyrimidine.

In the last case the strong HCl band at 3·62 μ does not occur, although it is clear in the isomeric compound. This anomalous behavior is reflected in the ultraviolet absorption.

The effect of ring position on the response to hydrochloride formation is also seen in a comparison of $2\text{-}NH_2$-6-Cl-pyrimidine and 2-Cl-6-NH_2-pyrimidine. The C-Cl vibration and its overtone at 6·5 μ are markedly depressed in the former, whereas the corresponding bands are strengthened in the case of its isomer.

Infrared spectroscopic applications and techniques

INFRARED SPECTRA OF THE BRAIN AND LIPIDS

H. P. SCHWARZ, H. E. RIGGS, C. F. GLICK, J. MCGRATH, W. CAMERON, E. BEYER, E. BEW, JR., and L. TROMBETTA

Divisions of Biochemistry and Neuropathology, Philadelphia General Hospital, Philadelphia, Pennsylvania

Previous studies demonstrated that brain tissue from various locations shows characteristic infrared spectra which are species unspecific. The present paper reports: 1. Qualitative and quantitative spectroscopy of frozen and dried sections of brain tissue from adult and fetal rats. 2. Tentative assignment of brain tissue spectra. 3. Spectroscopic studies of an effect of ionizing irradiation on the brain.

A large number of sections of brain tissue showed two different types of vibrations within the different wavelength region.

a) In the high frequency region, below 8·1 μ, sections from the adult animal, fetus, and newborn alike showed a number of more or less strong bands at almost identical locations. These bands were quite similar to known vibrations (3·04 μ NH stretching, 3·4 μ CH bending, 6 μ CO stretching, the deformation vibration of NH at 6·44 μ and the deformation vibrations of CH at 6·88 μ and 7·25 μ) found in proteins and polypeptides (SUTHERLAND). An additional medium strong band, still unassigned, could be regularly seen at 8·04–8·08 μ.

b) In the low frequency region, *e.g.*, between 8·10 and 11 μ, the spectra of adult and fetal brain tissue showed significant differences. In adult rats rather strong bands at 9·30–9·35 μ and weaker bands at about 10·30 μ were found. In the fetus and newborn, weaker bands characteristically occurred at about 9·50 μ, 9·23 μ, and 10·30–10·34 μ.

Lipids are contained in neural tissue in so high concentration that it seemed reasonable to investigate their role in producing the characteristic spectra of brain tissue. Study of brain sections before and after extraction with various lipid solvents (mixtures of chloroform: ether (1:1), petroleum ether: methanol (9:1) or ethanol) demonstrated the correctness of this assumption. Ether: chloroform extraction greatly reduced the absorption in the 9–11 μ region and shifted the strong band found in adult brain tissue at 9·30–9·35 μ toward longer wavelength, thus giving a spectrum almost similar to that of fetal brain tissue. The protein polyamide vibrations such as the deformation vibration of NH at 6·44 μ were not affected by this extraction. Extraction with ethanol had even greater effect on the absorption bands in the 9–11 μ region, these bands nearly completely disappearing after this extraction.

Studies of pure compounds such as cholesterol, cholesterol ester, sphingosine, sphingomyelin, cerebrosides, kerasine, phrenosine, lecithin, cephalins, and cerebronic acid demonstrated that these compounds give more or less strong absorption bands in the 9–11 μ region. Further assignment studies are in progress.

The finding that chloroform: ether extraction removed only a practically amide-free lipid fraction was further proved by examination of pooled brain extracts, this fact was then used as a basis for quantitative estimation of the relative amounts of this "free lipid fraction". Spectra of brain sections were recorded before and after the extraction. Optical densities were determined in the bands at 10·30, 9·30–9·35, and about 6·44 μ in adult brain and at 10·34, 9·50, and about 6·44 μ in fetal and newborn brains. Ratios between densities of the characteristic bands in the 9–11 μ region and the densities of the deformation vibration of NH at 6·44 μ, used as internal standard, were calculated. The differences of the ratios of densities before and after the extraction represent a relative estimate of the "free lipid fraction".

The determinations in the fetus and newborn gave significantly different results from those in adult rats indicating a considerable smaller amount of this lipid fraction in developing brain. Study of large numbers of brain sections with this technique show, moreover, that a definite pattern exists in the adult brain. The brain stem presents the highest, and the forebrain, the lowest differences of ratios of optical densities, with hypothalamus, midbrain, and cerebellum between the two extremes.

This procedure was now applied to a study of the effect of ionizing irradiation upon the brain of fetal and adult rats. A large number of adult female rats were subjected to total body irradiation with doses varying from 500 to 800 *r*, pregnant animals, with doses from 150 to 400 *r*. The animals were killed 1 to 2 days after the irradiation. The differences of ratios of optical densities were determined in sections through brain stem, hypothalamus, midbrain, cerebellum, and forebrain of the adult animals and in sections through the whole brain of a number of litter mates obtained from each pregnant irradiated animal. The results, compared with appropriate controls, indicate that ionizing irradiation produces different effects on the brain tissue of adult and fetal animals. Irradiated adult rats, showed a small but significant lowering of the free lipid fraction, especially in cerebellum and forebrain; irradiated fetal rats, on the other hand, showed a definite increase of that lipid fraction when compared with nonirradiated controls. These results may contribute to the elucidation of the greater radiosensitivity of the fetal brain recently demonstrated (Hicks) and confirmed our own histologic studies.

Summarizing the general results and implications of this investigation, it is felt that although much more work on assignment of lipid spectra and the various lipid fractions of the brain is needed, the present data already indicate the value of infrared spectroscopy for the study of some of the complicated problems involving different lipids in the brain.

VOL
5
1952/

Book reviews

F. TWYMAN, F. R. S.; **Metal Spectroscopy.** 2nd edition. Charles Griffin and Co. Ltd, London 1951. 16 × 23·5 cm, VII + 569 pp., 144 fig. 50 s.

Dr. TWYMAN is well aware of the plight of someone who is closely associated with a manufacturing firm and sets out to write a book on the application of its products. This fact has left its mark on this book, which is largely a compilation of information and which does not always bring a judgment by its author or an attempt at screening the innumerable "methods of analysis".

The scope of the book, in some respects, goes beyond metal spectroscopy by the inclusion of absorption spectrophotometry in the ultraviolet and the infrared, and of raman spectroscopy as applied to the analysis of organic substances. Even chromatography and polarography are referred to briefly.

The arrangement of the subjects is somewhat unsystematic, so that emission spectrophotometers are treated before "The use of electronic methods".

A few pages are devoted to the choice of prism spectrographs or of grating ones; Dr. TWYMAN's arguments in favour of the former are far from convincing, and, moreover, are invalidated to some extent by recent developments at *Hilger & Watts*.

A major part of the book is devoted to the application of emission analysis to metals and alloys, and includes a review of previously published information with copious references to the original sources. The contributions, although differing in the amount of information and sometimes repeating what has been said in the general part, will be of great value to the practical spectroscopist.

Three well known spectrographers, Messrs WALSH, MILBOURN and B. S. COOPER, acted as co-authors on sources, electrodes and the determination of metalloids respectively. Futhermore, Mr. F. BRECH contributed a chapter on X-ray spectroscopy, and Mr. F. HOLMES reviewed the present trend of development which is towards increased use of electronics for detection of radiation and general instrumntation.

The book is very well produced, and in this respect it constitutes a marked improvement on the earlier work "The spectrochemical Analysis of Metals and Alloys" written in 1941. Mr. TWYMAN's work will provide its readers with much information, especially on British practices, in a readily accessible form.

R. SCHMIDT

VOL. 5 52/53

R. SCHMIDT; **De Grondslagen van de Spectrochemische Analyse.** N. V. Uitgevers-Maatschappij Ae. E. Kluwer, Deventer-Djakarta, Holland. Techniek en Ambacht-Serie Nr. 43. 96 pp.

When writing this short, paper-bound treatise on the general principles of spectrochemical analysis, the author had in mind analysts, students and those in charge of industrial processes employing spectrographic methods of control. Following a brief discussion of the physical principles on which spectrochemical methods are based, Dr. SCHMIDT deals with the various types of sources commonly employed, and compares their relative merits, giving schematic circuit diagrams of arc, spark and triggered A.C. arc sources. Prism and grating spectrographs, and the possibilities of direct photoelectric measurement are discussed. In the section on photographic plates and emulsion calibration, the use of the two-line calibration method is considered. The illustrations include photographs and diagrams of various makes of equipment, both American and European.

Chapters on qualitative, semi-quantitative and quantitative analysis follow, with sections on such points as slit width and slit illumination, internal standards, effect of matrix composition and spectral background, topics which many of the shorter treatises on spectrochemical analysis tend to ignore. The bibliography is very adequate, again an unusual but desirable feature in a book of this size, detailing the most important monographs, review articles, and wavelength tables in addition to over 200 recent and relevant publications which are cross-referenced to the appropriate paragraphs in the text.

Dr. SCHMIDT's book is an excellent introduction to the subject for Dutch-speaking workers, and only the language in which it is written will preclude its wider use. The discussion of the various topics is of necessity brief, but the required literature references are given for those who desire to pursue them further.

R. L. MITCHELL

Données Spectroscopiques Concernant les Molécules Diatomiques. By R. F. BARROW, A. D. CAUNT, A. R. DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A. MCKELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN and K. WIELAND; general editor B. ROSEN, being Part 4 of "Tables de Constantes Sélectionées" published by Hermann et Cie. (1951) Paris; 361 pages; price 4800 fr.

In this volume are collected all the spectroscopic data on diatomic molecules published up to the middle of 1951. This formidable task has been accomplished by the collaboration of nine specialists

in the field under the general editorship of Professor B. ROSEN. The work was undertaken under the patronage of the International Union of Chemistry and the International Union of Astronomy and its publication was sponsored by the International Commission on Tables of Constants, by U.N.E.S.C.O. and by the C.N.R.S.

The data on the spectra of diatomic molecules are given in the following order: A. Method of excitation of the spectra, B. Systems and groups of bands observed, C. Values of the molecular constants (the results of both infra-red and micro-wave determinations are given, thermochemical data has been taken into consideration for the estimation of dissociation energies and electron diffraction data for establishing the values of internuclear distances), D. Data concerning the phenomena of perturbation, predissociation and pre-ionisation, E. Potential energy curves, F. Data concerning photochemical behaviour, G. Bibliography containing a brief indication of the contents of the relevant papers.

This compilation is indispensible to the astrophysicist and to the spectroscopist working on molecular spectra. It should be of great value to the photochemist in particular and to the physical chemist generally. It contains a vast quantity of empirical data which it is hoped that the mathematical physicist will be able to use to expand his knowledge of the quantum mechanics of molecular structure. Much gratitude is due to those specialists who have devotedly given their services to this project, who have gathered together so much widely scattered information and presented it in such an easily accessible and well ordered form. They have performed admirably a stupendous task and it can be confidently expected that this compilation will greatly aid the future progress and application of the subject of the electronic structure of molecules.

W. C. PRICE

G. R. HARRISON, Ph.D., Sc.D., RICHARD C. LORD, Ph.D., JOHN R. LOOFBOUROW, Sc.D. **Practical Spectroscopy.** Blackie & Son Ltd., London and Glasgow. Second Printing, 1949. 605 pp., 249 fig., 3 app. (tables), 22 × 15 cm, 35 s.

"Practical Spectroscopy" by HARRISON, LORD and—the late—JOHN R. LOOFBOUROW of M.I.T. is a highly debatable publication, not for the information contained in it—which is doubtless up to the standard of the authors—nor for the point of view that a spectroscopist should primarily be interested in the performance of his spectroscope, but because of the *presentation* of the subject matter and—to some extent—of its choice.

Given the plan to cover the field of spectroscopic apparatus and its application to absorption spectrophotometry in the ultraviolet, the visible, and the infrared, to emission analysis, raman spectroscopy, vacuum ultraviolet spectroscopy and interferometric spectroscopy, *exhaustive* treatment was prohibitive. The authors therefore have chosen the alternative of *comprehensive* treatment. It is the reviewer's feeling that authors of such standing should have chosen a *selective* treatment, as an aid to readers. As it is, pros and cons of every approach to the problems are mentioned, and it is left to the reader to make a rational choice. This rather academic attitude is, in my opinion, hardly reconcilable with *practical* requirements.

In reviewing certain aspects the authors have had recourse to tabular presentation, a feature which lends itself admirably to the purpose of surveys and systematic classification, letter than the narrative; but it is regrettable that this mode of presentation has not been applied as far as it could have been.

Minor objections are to a certain neglect of terminology and of discussion of experimental details, and to the quality of reproduction of photographs.

These objections do not detract from the merits of the book, which are very great indeed. A wealth of information is given in a reasonable space. The authors do not indulge in the "sales talk," which is so often met with in treatises on physical methods; their judgment on possibilities is never biased, and always careful and rather on the conservative side. Due consideration is given to European sources, although it is possible—but not readily ascertained on account of the date of printing (1949)—that some newer European results have been overlooked which deserve to be included in future issues.

It should also be noted that the scope of the book is considerably wider than the field of analytical applications.

R. SCHMIDT

OTTING, W.: **Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung.** Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1952. VI + 161 pp. 31 diagrams. DM 12·60.

Everybody knows that during the past ten years infrared spectroscopy has developed into a powerful permanent analytical method. Its additional strength over many other physical methods lies in its characteristic property which often enables infallible structural identifications to be made at the same

time as quantative determination. The Raman spectrum of a molecule, which similarly portrays the molecular vibrational array, is capable of similar application. The delay in using it was due to two causes, namely the experimental difficulties of measuring Raman spectra photographically with convenience, and the need to use relatively large amounts of material—certainly much larger than are normally required for infrared work. Other more subtle factors in assessing the relative merits of the infrared and Raman spectrum, such as the selection rules which determine the likely appearance of specific vibration bands, are not as a rule important since most molecules have very low degree of symmetry.

As events have shown, there is now no doubt that the Raman spectrum will become an alternative or supplement to the infrared work, since methods for the rapid recording of spectra with direct measurement of intensities are now available and smaller quantities of material can be used. There are, moreover, some cases in which the intrinsic weakness of a particular vibration band in the infrared makes its measurement in the Raman spectrum more fitting.

This excellent manual is packed with information to guide both the general reader and experienced laboratory worker, the kind of facts too which are just most needed in practice. In spite of its modest size, it must rank as one of the few really good accounts of the Raman effect as applied to chemical problems.

It begins with a survey of the essential theory of molecular vibrations, presented with great clarity and simplicity. There are then tables of frequencies which are to be regarded as characteristic of particular atomic groupings in a variety of classes of organic compound. The standard experimental methods. lamp sources, fitters and spectrographs are discussed, and the author has collected together many useful hints of all kinds. The measurement and evaluation of plates is considered in some detail, and examples of analysis used as illustrations are discussed critically.

It is a pity that the author has not included more than a mention of the recent types of water cooled mercury arc so well developed in Toronto, since these promise to have a wide use. Similarly there is insufficient emphasis on electronic methods of direct recording which have so greatly simplified quantitative analytical work. These and other matters, such as the relative merits of diffraction grating and prism instruments for this work, require consideration, and may be incorporated into later editions. The book is well suited for translation into other languages. H. W. Thompson

VOL. 5 52/53

Friedel, R. A. and Orchin, M.; **The Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds.** J. Wiley and Sons Inc. New York. Chapman and Hall Ltd. London. 1951. VI + 52 pp. 579 diagrams. 80s.

The greatly increased application of ultraviolet spectrophotometry for analysis and structural diagnosis in both pure and applied research demands the establishment of some sort of catalogue of reference spectra. Yet the very ease with which spectra can now be measured has led to such a prolific accumulation of data that the preparation of such a catalogue will be both a labour and an expense. If a mere statement of the molecular extinction coefficients at the main absorption peaks were sufficient, these could easily be compiled; but the course of the absorption over a wide range of wavelengths, best shown graphically, is really required where mixtures of components are to be analysed and identified uniquely. Attempts are being made to devise some international scheme for this. Meanwhile, the American Petroleum Institute has already done much to oilw deal with spectra of hydrocarbons and their derivations with other organic compounds relating to the oil industry. Other collections of spectra dealing with particular groups of compounds such as dyestuffs, hormones and carotenoids have also been published, and until a more unified system can be devised any large compilation must be regarded as a valuable contribution to the field.

In this volume the authors have collected together the essentials of the ultraviolet spectra of about six hundred aromatic compounds, many containing several fused or unfused nuclei. Many of these are particularly interesting to those concerned with coal tar or shale oil, and to others working on carcinogens. The spectra were determined in several laboratories using substantially equivalent conditions of measurement, mainly a Beckman spectrometer, and the curves are drawn as $\log \cdot \varepsilon$ against wavelengths.

As an introduction to these data the main points about nomenclature, experimental procedure and solvents are discussed and a brief theoretical section deals with the mechanism of ultraviolet absorption, chromophores and auxochromes. There is also a useful summary of present ideas about the effect of various structural changes in the molecule, and of steric hindrance, upon the positions and relative intensity of absorption bands, and some comments on the influence of solvents, state of aggregation and molecular complex formation. The inclusion of references to other recent summaries dealing with ultraviolet spectra is helpful.

As the authors indicate, there is a definite sharping of bands at low temperature which is particularly advantageous for diagnostic work, and as the technique for such measurements is developed further, a greater definition of the spectral features may be obtained. For the present, however, curves such as those now presented will be needed.

This compilation will be a valuable reference work for libraries and for laboratories engaged in ultraviolet work of this sort.

H. W. THOMPSON

MAYER, F. X. and LUSZCZAK, A.; **Absorptions-Spektralanalyse.** Walter de Gruyter and Co., Berlin, 1951. XIV + 238 pp. 74 diagrams. DM 14.

This little book is intended as a manual for those engaged in, or about to undertake, ultraviolet absorption methods of analysis. The authors state in the preface that it incorporates the experience they have gained during many years of such work. It succeeds in presenting a balanced elementary survey of the theory, technique and examples of this important analytical method, and will prove useful to those who have little knowledge of the field. It cannot, on the other hand, claim to include much of the important modern development either as regards recording methods or diagnostic interpretation. The authors set out clearly the main principles involved, the relevant absorption laws and their application, and they provide a fairly detailed account of the use of some typical spectrographs with the appropriate accessories. The principles of resolving power, dispersion and optical design are outlined, and the measurement of intensities by several of the older methods is discussed. The book concludes with specific examples of analysis such as are encountered in fuel chemistry, given at length with the numerical computation, and some guide is given to the identification of unknown substances by this method.

The book is not suitable, however, for the more experienced workers in this field and falls short of others which have recently been published. On the technical side it lacks an account of modern spectrometers, of the varied uses of photoelectric recording, and of new forms of continuous emission sources. The authors have clearly not had access to the literature of the United States and Great Britain during recent years, and the references quoted are almost confined to German papers. The nomenclature is not that which is now generally accepted and the tables of spectra given for reference are too incomplete.

H. W. THOMPSON

VOL
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 345 to 349. Pergamon Press Ltd., London

Excitation stand for spectrographic analysis

A new design

JOHN WEBER Jr., ROBERT H. HEIDEL, PAUL W. KEHRES*, HAROLD D. COOK** and VELMER A. FASSEL

Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa

(Received 2 July 1952)

Summary—An excitation stand for spectrographic analysis is described which possesses the following features: (a) a symmetrical-action electrode-jaw system which supports electrodes varying in diameter from 0·3 cm to 0·9 cm in self-centred alignment; (b) isolation of control and adjustment system, electrode water-cooling system, and electrical terminals from the excitation chamber to facilitate cleaning and decontamination; (c) mounting of electrode jaws toward the operator rather than toward the spectrograph for easier loading; and (d) use of a novel kinematic linkage for operation of the electrode jaw system.

VOL. 5 52/53

Introduction

The spectrographic literature [1]–[26] and the catalogs of spectrographic equipment manufacturers contain descriptions of many types of electrode holders or excitation stands. These vary from the simple de Gramont design and models constructed for specific applications to the universal type of holders which are adaptable to electrodes of different sizes and shapes under widely different excitation conditions. Notable among the universal type are the models described by GATTERER [8] and by SCRIBNER and CORLISS [21]. Many desirable features of these designs are now found in commercially available electrode holders. These include the following: provisions for convenient and rapid loading of the sample electrode in the holders; the smooth and precise adjustment of the vertical and lateral position of the electrodes before and during excitations; the enclosure of the electrode holder assembly in a ventilated housing for protection against electrical shock, ultraviolet radiation and noxious fumes; the water cooling of electrode jaws to prevent overheating during high current d.c. arc excitation; and effective insulation to assure maximum excitation efficiency. The excitation stand described in this paper incorporates these desirable features in its design, but differs from conventional models in the orientation of the electrode jaw system and in the use of a novel kinematic linkage for operation of the electrode jaws. Moreover, it affords several important advantages over many electrode holders which have been described. Firstly, the symmetrical action of the jaw system will support electrodes varying in diameter from 3 mm to 9 mm in self-centred alignment. Thus, a 3 mm electrode in the upper jaw is precisely centred with respect to a 9 mm rod supported in the lower electrode. Also, the lower jaw system provides a convenient and substantial support for surface excitation of machined discs, sheet metal, and other flat specimens. If desired, spring clips may be attached to the jaws to insure perfect

* Present address: A. O. Smith Corporation, Milwaukee 1, Wis.

** Present address: Westinghouse Electric Corporation, Atomic Power Division, P.O. Box 1468, Pittsburgh 30, Pa.

electrical and thermal contact. Secondly, since the electrode control and adjustment system, the electrode water-cooling system, and the electrical terminals are isolated from the excitation chamber, cleaning and decontamination is facilitated and corrosion of gears and electrical contacts is retarded. Thirdly, in contrast with conventional electrode holder design, the jaws are mounted in a direction toward the operator rather than toward the spectrograph. It is therefore equally convenient to load the jaws with either the right or left hand and cross-handed loading is eliminated. Finally, a viewing system has been added which permits the observation of the electrical discharge under variable intensity conditions*.

Design and construction

A view of the arc stand with its housing removed, is shown in Fig. 1. Its design and construction are shown in detail in the assembly drawings in Figs. 2 and 3. The base for the holder consists

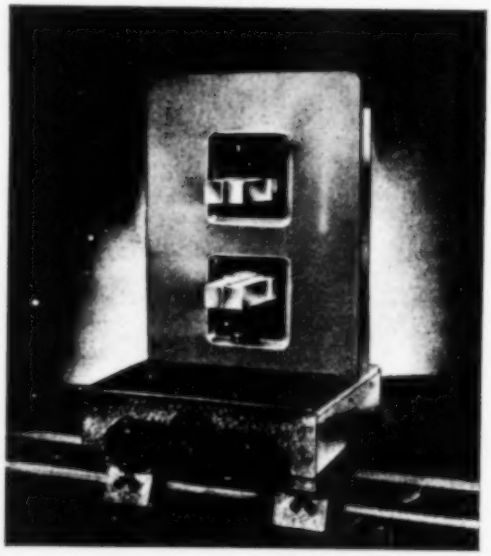


Fig. 1. Excitation stand with housing removed.

of a steel base-plate (1) and crossmembers (2) forming an enclosed space for gears and for the shafts connected to the controls on the outside of the housing. Machined ways to fit various optical benches may be attached to this base assembly. Attached also to this plate (1) are the movable horizontal steel races (3a). Between these and the fixed horizontal races (3b) attached to the cross-members (2) are placed ball bearings permitting lateral movement of the upper assembly in a smooth manner. Adjusting screws (4) are located on one of the fixed horizontal races for alignment and proper loading of the ball race assembly. Accurate transverse adjustment of the electrodes on the optic axis is achieved by rotation of knob (7) and threaded shaft (5) through nut (6) attached to the base plate. Located also in this lower space is a safety switch (8) actuated by the opening and closing of the housing door, as shown in the upper left-hand corner of Fig. 2a.

The upper assembly of the electrode holder is supported by two uprights (9) mounted on the base-plate (1) and braced at the base and upper ends by the cross-members (10a) and (10b)

* Suggested to us by Mr. H. R. Mullin, New Brunswick Laboratory, Atomic Energy Commission, New Brunswick, New Jersey.

VOL 5 1952/

For vertical motion of the upper and lower insulating blocks (11a) and (11b) of the electrode assembly, an arrangement of races and ball bearings (12a) and (12b), similar to that used for horizontal motion, is placed between the uprights as shown in Fig. 2a. Adjusting screws (13) for aligning and loading the ball races for vertical movement are located as shown in Fig. 3. The upper and lower jaw assemblies are individually controlled by means of threaded shafts (14) and (15) respectively. These shafts are rotated through mitered gears (16) by the large knobs (17) and (18), also located on the outside of the housing. For insulating the upper and lower electrode jaw assemblies, it is necessary to insert a length of fibre rod in shaft (14) where it runs through the lower insulating block (11b). A cover plate (19) of Transite or other high dielectric, heat resistant material is placed in front of the Bakelite insulating blocks (11a) and (11b) to isolate the

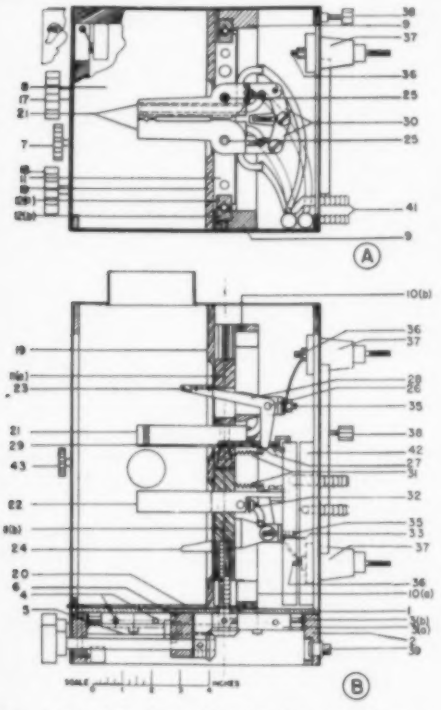


Fig. 2 A and B. Assembly drawing of excitation stand (top and side sections).

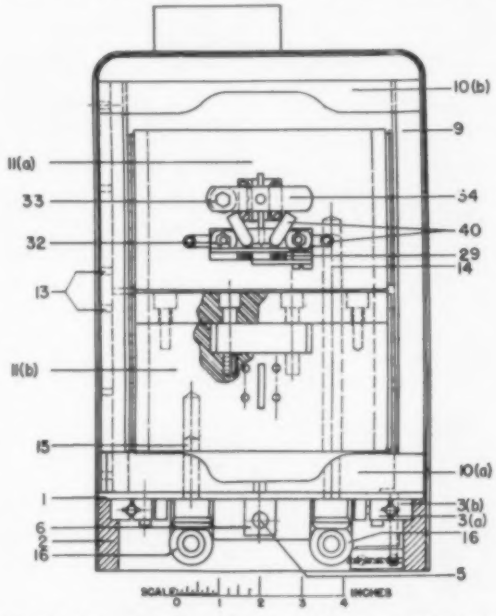


Fig. 3. Assembly drawing of excitation stand (back section).

excitation chamber from the electrode control and adjustment system. The smooth surface of this cover is readily cleaned and decontaminated. Similarly, a Bakelite plate (20) covers the steel baseplate (1).

The upper and lower electrode clamps (21) and (22) of the electrode holder are also shown in Fig. 2. The electrode jaws are made of brass and have but one V slot for clamping and holding graphite or carbon rods from 3 mm to 9 mm. Through a system of mechanical linkages, automatic self-centering is provided for electrodes of the diameter range indicated. Application of pressure on knobs (23) and (24) in the direction of the electrode clamps, opens the jaws to receive the desired electrode.

This system of mechanical linkages for the electrode holder is shown in Fig. 4, along with the manifold water cooling system in the rear chamber and the electrical outlets mounted on the rear metal cover. The details of construction and operation of the system are shown in Figs. 2 and 3. With the exception of the steel shafts (25, Fig. 2a), and (26, Fig. 2b), the steel rollers (27), and the materials for electrical conductors, all other parts of the jaw assembly mechanism are of chromium plated brass or bronze. These parts, together with the steel framework, could also be fabricated of stainless steel.

Pressure on knobs (23) and (24) is transmitted through the link (28) on its fulcrum, to the steel rollers (27) and finally to the gears (29) and links (30) as shown in Fig. 2. Through the motion of these links, the electrode jaws are rotated on their respective fulcrums, and are thereby opened. Springs (31) provide fixed tension for holding the electrodes in place when knobs (23) and (24) are allowed to return to their initial position.

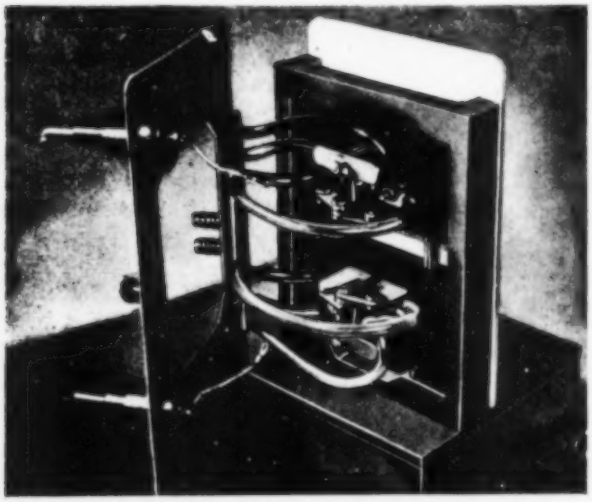


Fig. 4. Mechanical linkages, water cooling system, and electrical connections to excitation stand.

Flexible stranded conductors running from binding post (32) on the jaws to post (33) on bus bar (34) in Fig. 3, illustrate the method of making electrical connections to each jaw pair. Connections are also made with the same stranded conductor material from binding posts (35) on the bus bar (34) to posts (36) forming part of the male electrical outlets (37). The insulating material for the electrical plugs (37) is high dielectric Textolite rod obtainable from the *General Electric Company*. A binding post (38) for a common ground connection is mounted on the back cover as shown. Also mounted on the rear of the arc stand in the base is a two contact female Amphenol connector (39) for electrical leads to the safety switch (8).

VOL
5
1952/

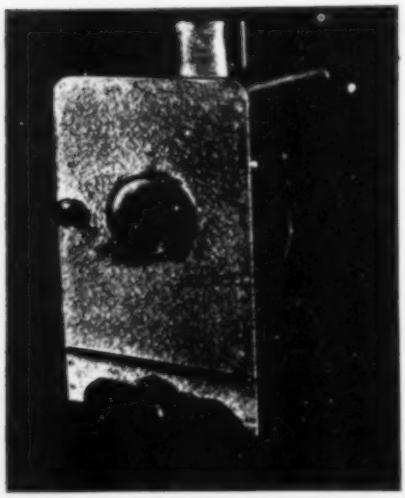


Fig. 5. Over all view of the excitation stand.

The electrode jaws are cooled with water circulating through the copper tubes (40) inserted into each jaw pair as shown in Figs. 2A and 3. The coolant is evenly circulated to the jaws from a central inlet and outlet (41) by means of the manifold distribution system (42) mounted on the rear cover as shown in Fig. 4 and in the drawings. Connections in the water distribution system are made with Tygon flexible plastic tubing. To maintain water-tight seals, small hose clamps are used at each connection, although these are not shown in the figures.

A view of the housing for the electrode holder is shown in Fig. 5. It is constructed of 16 gauge black iron. The use of heavy material and the method of fabricating the housing gives a rigid construction. The inside finish of the arc chamber should be a hard black enamel to aid in cleaning. A wrinkle finish is used for the outside protective coating. The electrode discharge may be viewed through a 75 mm diameter Polaroid filter (obtainable from Harry Ross, 68–70 West Broadway, New York 7, N.Y.) on the door of the housing as shown in this figure. The transmitted intensity may be varied by rotating one of the elements of the filter by means of a control on the outside of the filter assembly. The door on the housing is held closed by a latch operated by knob (43) shown in Fig. 2B. To provide accessibility to the hose clamps of the water cooling system, the electrode jaw mechanism and the wiring without removing the entire back cover, a portion of the rear panel is cut as shown in Fig. 4 and a Bakelite panel is placed over this opening.

Openings are cut in the housing to allow passage of light along the optical path of the spectrograph. An auxiliary projection lamp and lens-screen assembly are used for viewing the gap spacing and checking the alignment of the electrodes before and during exposures. To maintain a slightly reduced pressure within the arc chamber for removing heat and fumes, a flexible tube from an external exhaust system is connected to the adapter at the top of the housing. If it is desired to have a greater volume of air going through the chamber, a sliding cover at the right side of the housing as shown in Fig. 5 may be opened to allow air to enter through the four additional openings.

The authors wish to acknowledge helpful suggestions and assistance of RAY SEYMOUR, CLARENCE HAUGSTAD and LAEL SMITH of the workshops in constructing this excitation stand. Contribution No. 196 from the Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa. Work was performed in the Ames Laboratory of the Atomic Energy Commission.

References

[1] BOER, F. DE; Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1946 **60** 5–12. [2] BRECKPOT, R.; Bull. Soc. chim. Belg. 1936 **45** 375–378. [3] CALLON, R. W. and BURGENER, J. E.; J. Opt. Soc. Amer. 1944 **34** 543–549. [4] CHURCHILL, H. V. and CHURCHILL, J. R.; J. Opt. Soc. Amer. 1941 **31** 611–619. [5] CLAYTON, H. R.; J. sci Instrum. 1941 **18** 65. [6] CONWAY, J. G. and MOORE, M. F.; Anal. Chem. 1952 **24** 463–464. [7] DUFFENDACK, O. S. and WOLFE, R. A.; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1938 **10** 161 to 164. [8] GATTERER, A.; Ric. Spettroscopiche. 1939 **1** 55–71. [9] GRING, J. L. and CLARK, G. L.; Rev. Sci. Instrum. 1936 **7** 305–306. [10] JAYCOX, E. K. and RUEHLE, A. E.; Proceedings of the Seventh Summer Conference on Spectroscopy and Its Applications p. 10. (J. Wiley and Sons, New York 1940). [11] KOSBAHN, T.; Ann. Phys. 1936 **25** 625. [12] MACEDO, J. W.; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1946 **18** 76–77. [13] MCMILLEN, J. H. and SCOTT, G. H.; Rev. Sci. Instrum. 1937 **8** 121–123. [14] MORITZ, H.; Spectrochim. Acta 1943 **2** 291–295. [15] OWSLEY, W. D. and MCREYNOLDS, R. C.; Rev. Sci. Instrum. 1942 **13** 342–345. [16] PIERCE, W. C., TORRES, O. R. and MARSHALL, W. W.; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1940 **12** 41–45. [17] QUILL, L. L. and SELWOOD, P. W.; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1929 **1** 180. [18] SAUNDERSON, J. L. and CALDECOURT, V. J.; J. Opt. Soc. Amer. 1944 **34** 116–120. [19] SAWYER, R. A. and VINCENT, H. B.; J. Appl. Phys. 1940 **11** 452–458. [20] SCHLEICHER, A. and KAISER, N.; Z. anal. Chem. 1936 **105** 114–115. [21] SCRIBNER, B. F. and CORLISS, C. H.; J. Res. Nat. Bur. Stand. 1943 **30** 41–45. J. Opt. Soc. Amer. 1943 **33** 515–518. [22] SPENCER, L. J.; J. Sci. Instrum. 1931 **8** 229–232. [23] STRASHEIM, A.; Spectrochim. Acta 1950 **4** 2–7. [24] TAYLOR, R.; J. Sci. Instrum. 1942 **19** 11. [25] TÖRÖK, T.; Spectrochim. Acta 1943 **2** 299–305. [26] ZEERLEDER, A. and ROHNER, F.; Spectrochim. Acta 1940 **1** 400–402.

VOL. 5 52/53

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 350 to 363. Pergamon Press Ltd., London

Untersuchungen an einer stromstarken, langdauernden Kondensatorentladung bei verschiedenen Drucken. (Pfeilsticker-Funken)

A. Stetter

Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, Dortmund

(Received July 1952)

Summary—An investigation of the Pfeilsticker spark, (which may be also described as a low-voltage heavy current triggered a-c. arc) was carried out to explain the value of this source in exciting the spectra of non-metallic elements. A large number of measurements on spectra from this discharge at various pressures has thrown light on the optical and electrical properties of the discharge, and in particular shows a slight increase of spectral temperature with increasing pressures. The temperature was estimated from the relative intensities of selected pairs of Cu and of Mg lines; it did not vary much during the duration of each discharge.

I. Einleitung

In der Veröffentlichung von Pfeilsticker [1] ist die hochkondensierte Entladung mit niedriger Ladespannung am Kondensator (ca. 200 V) und bei vermindertem Druck (ca. 20 Torr) zur Anregung der Nichtmetalle (Halogene, S, Se, H_2, N_2, O_2) beschrieben. Im folgenden wird diese Entladung als Pfeilsticker-Funke (P.-Funke) bezeichnet. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, auf Grund von Versuchen eine Deutung für das Auftreten der Linien der schwer anregbaren Elemente im P.-Funken zu geben. Um einen Einblick in diese Entladung zu gewinnen, wurde möglichst viel Beobachtungsmaterial zusammengetragen. Hierbei interessierte vor allem die Änderung der Eigenschaften mit dem Druck. Diesem rein phänomenologischen Teil der Arbeit folgte die Berechnung der Anregungstemperatur im P.-Funken aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis zweier Spektrallinien.

Es erschien zunächst zweifelhaft, ob man bei derartigen Entladungen überhaupt von einer Anregungstemperatur sprechen kann. Ihre Zeitdauer ist aber so lang, daß sie mindestens als quasistationär betrachtet werden können. Dafür sprechen Abschätzungen über den Energieaustausch, die später dargelegt werden, ebenso wie die Ergebnisse der Messungen, zu deren Deutung man mit einem Parameter, der Temperatur, auskommt. Da in diesen Entladungen die Linien der Nichtmetalle auftreten, ähnlich wie in Glimmentladungen unter vermindertem Druck — von denen man weiß, daß die Elektronentemperatur beträchtlich höher als die Gastemperatur sein kann — so lag die Vermutung nahe, daß auch in den untersuchten Pfeilsticker-Entladungen hohe Elektronengeschwindigkeiten und somit hohe Anregungstemperaturen vorliegen. Die Messungen haben überraschenderweise aber mit völliger Sicherheit gezeigt, daß diese Vermutung, deren Bestätigung durch die Arbeit erwartet wurde, nicht zutrifft. Da nun in der Literatur für ähnliche Entladungen sehr hohe und außerdem noch sehr verschiedene Temperaturwerte angegeben werden, erschien es notwendig, im folgenden das Meßverfahren mit allen seinen Schwierigkeiten und allen Korrekturen darzustellen, um es der Kritik der Fachgenossen zu unterbreiten. Nur auf diese Weise darf man hoffen, in den Wirrwarr sich widersprechender Angaben in der Literatur einige Ordnung zu bringen. Soweit dabei längst bekannte Dinge besprochen werden, geschieht dies also um der Kritik, nicht der Erkenntnis willen.

II. Beschreibung der Apparatur

1. Elektrische Versuchsanordnung

In der Abb. 1 ist die elektrische Schaltung zur Erzeugung des P.-Funkens skizziert.

Elektrische Daten:

a) *Entladekreis*

Ladekondensator $C = 1600\,\mu F$; Selbstinduktion $L = 3{,}75 \cdot 10^{-5}$ H; veränderlicher Ohmscher Widerstand R_z (von 0 bis 0,1 Ω); Ohmscher Widerstand der Leitung $R = 0{,}02\,\Omega$; maximale Funkenstromstärke $I_{max} = 1625$ A; aperiodischer Grenzwiderstand $R_g = 0{,}30\,\Omega$; Frequenz der Schwingung = 650 Hz; Funkenenergie pro Halbwelle $E_F = 29$ Wsec (wenn $R = 0{,}20\,\Omega$ und Brennspannung $U_B = 50$ V (H. Kaiser [2]); dem Kondensator pro Halbwelle entnommene Energie $E_C = 48$ Wsec (Ladespannung 250 V).

b) *Ladekreis*

Ladespannung $U = 250$ V; Ladewiderstand $R_L = 50\,\Omega$; Drossel D ca. 1 H.

c) *Feussnerscher Funkenerzeuger*

Kapazität 700 pF; alle eingebauten Selbstinduktionen kurzgeschlossen; gesteuerter Vakuumschalter S schloß alle 0,5 bis 1 sec den Stromkreis.

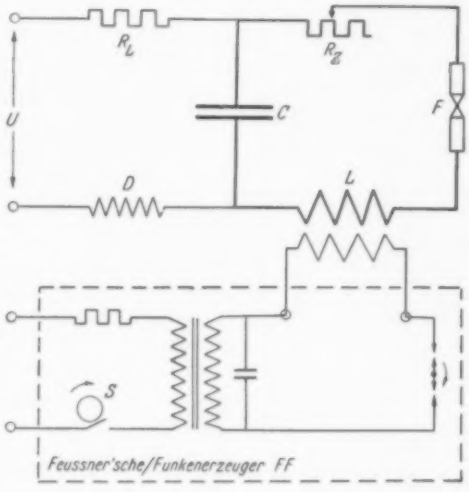


Abb. 1. Schaltbild für Pfeilsticker-Funken.

2. Optische Versuchsanordnung

Als Spektrograph stand der Drei-Prismen-Spektrograph von *Zeiss* zur Verfügung (Brennweite der Kamera 27 cm). Immer wurde mit Zwischenabbildung gearbeitet. Der schematische Aufbau der Optik ist in der Abb. 2 gezeigt.

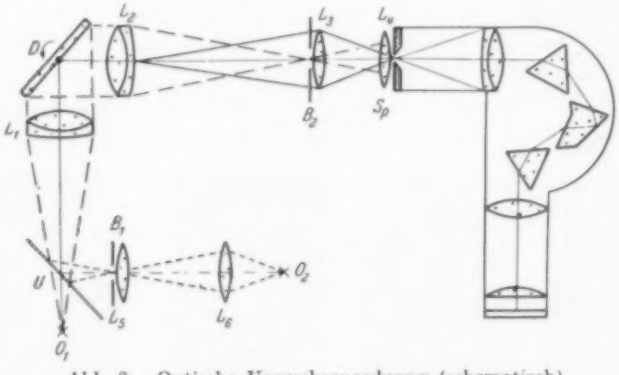


Abb. 2. Optische Versuchsanordnung (schematisch).

O_1 Ort des P.-Funkens; O_2 Ort der Normallampe; U Umlenkprisma; D Drehspiegel von Synchronmotor angetrieben; B_1 Blende, blendete die kälteren Randzonen der W-Bandlampe aus; B_2 Blende, begrenzte das Strahlenbündel zur Vermeidung von Vignettierung, ihre Breite bestimmte bei der zeitlichen Zerlegung des P.-Funkens die Dauer der Lichteinwirkung; bei einer Breite von 6 mm betrug diese $3{,}2 \cdot 10^{-5}$ sec.

Der Kollimatorachromat wurde bei der Aufnahme des Kontinuums der Wolframbandlampe ebenso ausgeleuchtet wie bei der Aufnahme des Funkenspektrums.

Dicht vor der Blende B_2 rotierten bei der Aufnahme des Kontinuums Sektorscheiben, welche die Belichtung so steuerten, daß die Dauer der Lichteinwirkung dieselbe war wie bei der Funkenaufnahme.

3. Entladungsgefäss und Vakuumanlage

Die Abb. 3 zeigt das Entladungsgefäß und einen Elektrodenhalter.

Das Entladungsgefäß war aus Jenaer Glas. Die beiden Fensteröffnungen waren ebenso wie die Öffnungen zur Aufnahme der Elektrodenhalter angeschliffen. Die eine Öffnung war mit

einem Glasfenster verschlossen; aus ihr trat das Licht aus, das in den Spektrographen gelangte. Das andere Fenster war aus Quarz; durch dieses konnte die Funkenstrecke mit UV-Licht bestrahlt werden, um Zündschwierigkeiten zu beheben. Mit dem Mantelschliff wurde das Entladungsgefäß an die Zuleitung zur Vakuumpumpe angeschlossen. Der Kernschliff war für den Anschluß einer Fremdgaszuleitung vorgesehen. Die Elektrodenhalter waren aus Messing. Die Kühlrippen dienten der besseren Wärmeableitung; sie wurden mit Preßluft angeblasen. Die Elektroden wurden von dem dreiteiligen Bohrfutter gehalten. Als Dichtungen waren Gummiringe zwischen dem Entladungsgefäß und den Elektrodenhaltern eingelegt.

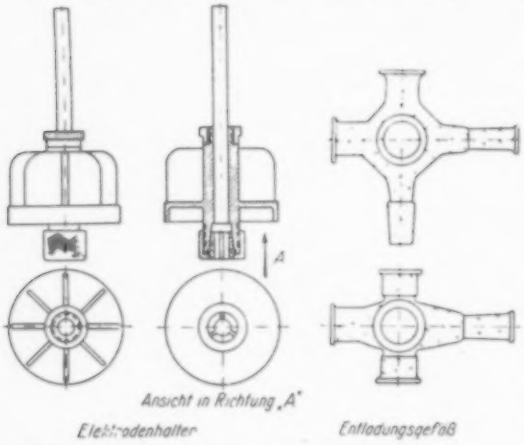


Abb. 3. Entladungsgefäß und Elektrodenhalter.

Als Vakuumpumpe wurde eine rotierende Ölluftpumpe verwendet. Der Druck wurde an einem Strömungsventil eingestellt und konnte an einem Quecksilbermanometer abgelesen werden.

III. Der Pfeilsticker-Funken

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit reinen Mg-Elektroden gemacht. In einigen Fällen wurden die Mg-Elektroden aufgebohrt und mit $MgCl_2$ gestopft. Der Durchmesser der zylindrischen Elektroden war 5 mm, die Elektrodenoberfläche war halbkugelig abgedreht ($r = 2{,}5$ mm). Der Elektrodenabstand betrug 6 mm. Die Kathode befand sich bei allen Versuchen unten.

Um definierte Verhältnisse zu schaffen, wurde der Zusatzwiderstand R_z in den Entladekreis gelegt und sein Wert so bemessen, daß die Entladung in nur einer

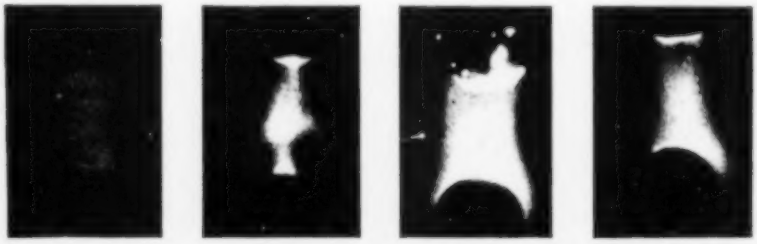
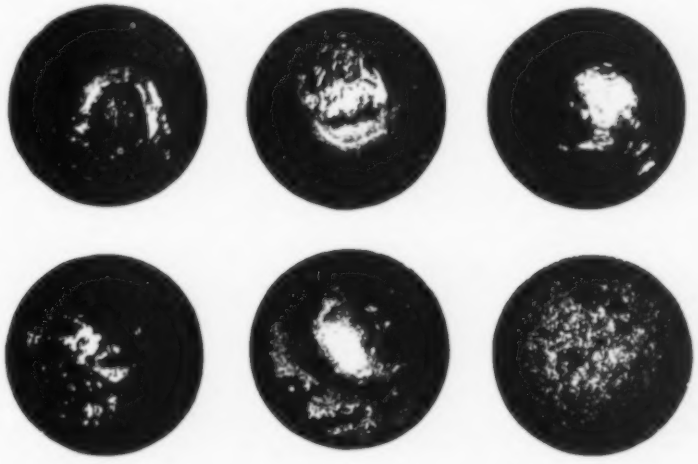


Abb. 4.a—d. Pfeilsticker-Funken bei verschiedenen Drucken. a) 760 Torr, b) 300 Torr, c) 100 Torr, d) 20 Torr.

Halbwelle erfolgte. Bei einem derartigen einsinnigen P.-Funken konnten die Vorgänge an der Kathode und an der Anode getrennt beobachtet werden. Der gesamte Ohmsche Widerstand des Entladekreises betrug in diesem Falle $R = 0{,}035\,\Omega$, ein Wert, der immer noch kleiner als der des aperiodischen Grenzwiderstandes $R_g = 0{,}30\,\Omega$ war. Die aus den Kreisdaten berechnete Entladungsdauer betrug $7{,}7 \cdot 10^{-4}$ sec. Der Funkenstrom wurde aus dem Spannungsabfall an R_z mit einem

Kathodenstrahloszillographen beobachtet und gemessen. Die gemessene Spitzenstromstärke stimmte — innerhalb der Meßgenauigkeit — mit dem berechneten Wert überein; eine Druckabhängigkeit dieses Wertes konnte nicht festgestellt werden.

Die Abb. 4a—d zeigen Aufnahmen von P.-Funken bei verschiedenen Drucken im Entladungsgefäß. Die in den Aufnahmen auftretenden Helligkeitswerte sind kein Maß für die wirklichen Intensitäten der P.-Funken. Bei den Aufnahmen wurden nämlich verschieden starke Neutralfilter verwendet, damit möglichst viele Einzelheiten im Bilde zu erkennen waren. Die Helligkeit der Funken nimmt in Wirklichkeit mit abnehmendem Druck sehr stark ab. Die gezeigten Bilder sind aus einer



a b c

Abb. 5a—c. Elektrodenoberflächen nach einer einzigen Pfeilsticker-Entladung. Obere Reihe: Anoden, untere Reihe: Kathoden. a) 300 Torr; b) 100 Torr; c) 20 Torr.

großen Anzahl von Aufnahmen als typisch ausgewählt worden. Auffallend ist, daß mit abnehmendem Druck der Dampfausbruch aus der Kathode schwächer wird. An der Anode setzte die Entladung bei niedrigem Druck häufig an mehreren eng begrenzten Stellen an. Weiterhin erkennt man, daß die räumliche Ausdehnung der leuchtenden Dampfwolken mit zunehmendem Druck kleiner wird.

Die in den Abb. 5a—c gezeigten Aufnahmen geben ein typisches Bild der Elektrodenoberflächen nach *einer einzigen* Entladung. Die Oberfläche der Kathode ist bei 20 Torr völlig gleichmäßig von der Entladung angegriffen worden. Bei 300 Torr war die Ansatzstelle der Entladung so eng begrenzt, daß diese Stelle der Oberfläche bis zur Schmelztemperatur des Mg erhitzt wurde und das geschmolzene Metall seitlich an der halbkugeligen Elektrodenoberfläche herabgeflossen ist. Die Aufnahme bei 100 Torr zeigt den Übergang zwischen diesen beiden Extremen. Die Anodenoberflächen weisen bei verschiedenen Drucken keine derartig großen Unterschiede auf. Die Abfunkaufnahmen bei Normaldruck sind denen bei 300 Torr sehr ähnlich und wurden daher weggelassen.

Abb. 6 zeigt den Materialabbau der Elektroden in Abhängigkeit vom Druck. Die eingetragenen Werte sind die Gewichtsverluste der Elektroden durch einen

einzelnen P.-Funken. Der Materialabbau nach 1000 Entladungen wurde bestimmt und auf den einzelnen Funken umgerechnet.

Bei der visuellen Betrachtung des zeitlich zerlegten P.-Funkens war bei Mg ein starker Farbwechsel von Blau nach Grün im Verlauf der Entladung zu beobachten. Im Anfang überwog die Emission der blauen Funkenlinien (bei 4400 Å), während gegen Ende hauptsächlich die grünen Atomlinien (bei 5100 Å) emittiert wurden.

In der Abb. 7 geben die durchgezogenen Kurven eine Übersicht über die Intensität der Cl II-Linie 4819,39 Å und des unter dieser Linie liegenden Untergrundes bei

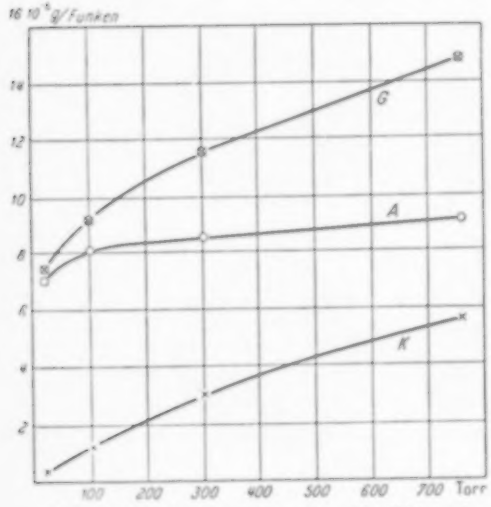


Abb. 6. Der Materialabbau von Mg-Elektroden in Abhängigkeit vom Druck. *A* anodisch; *K* kathodisch; *G* gesamt.

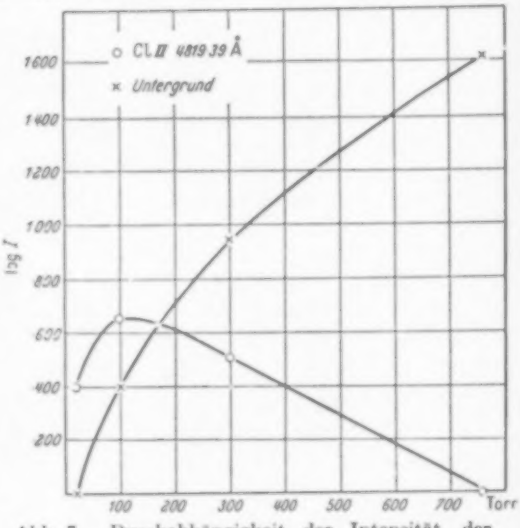


Abb. 7. Druckabhängigkeit der Intensität der Cl II-Linie 4819 Å und des Untergrundes.

verschiedenen Drucken. Bei der Aufnahme der Spektren, aus denen die angegebenen Werte gewonnen wurden, gingen die P.-Funken zwischen Mg-Elektroden über, die aufgebohrt und mit $MgCl_2$ gestopft waren. Die Linienintensitäten sind auf die Intensität der Cl II-Linie bei Normaldruck bezogen, die Intensitäten des Untergrundes auf die Intensität bei 20 Torr. Im Diagramm ist der Logarithmus des oben erwähnten Intensitätsverhältnisses aufgetragen. Aufnahme- und Entwicklungsbedingungen waren für alle Spektren gleich. Die aus vier so ungleichen Spektren gewonnene Kurve der Linienintensitäten kann nur einen ungefähren Anhalt über die wirklichen Intensitätsverhältnisse geben, da wegen des Nachbareffektes, über den später noch eingehend berichtet wird, die Auswertung sehr erschwert war. Bei der Berechnung der Linienintensitäten wurde der Untergrund unter den Linien abgezogen.

Im untersuchten Spektralbereich von 4200—6000 Å waren die stärksten Linien von Cl, O und N bei Drucken von 20—760 Torr stets Linien des einfach ionisierten Atoms. Einige wenige Atomlinien sehr geringer Intensität wurden bei 100 Torr festgestellt; bei höheren und niederen Drucken verschwanden diese Linien völlig. Die von Pfeilsticker [1] angegebenen Analysenlinien von J, Br, Cl, S, Se sind ebenfalls sämtlich Linien der einfach ionisierten Atome.

IV. Temperaturmessung im Pfeilsticker-Funken

1. Grundlage der Temperaturmessung

Die Temperatur im P.-Funken wurde aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis zweier Linien berechnet. Nach dieser Methode ist erstmalig von Ornstein und van Wijk [3] die Temperatur in einer Gasentladung bestimmt worden. Es gilt:

$$T = \frac{1}{k} \frac{E_2 - E_1}{\ln I_1/I_2 - \ln A_1 g_1/A_2 g_2 - \ln \nu_1/\nu_2} .$$

T Anregungstemperatur; k Boltzmannsche Konstante; I Linienintensität; A Übergangswahrscheinlichkeit; g statistisches Gewicht; E Energie des oberen Quantenzustandes; ν Frequenz der Linie. Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf zwei Linien desselben Atoms.

In der vorliegenden Arbeit sind Mg I- und Cu I-Linien zur Temperaturbestimmung herangezogen worden. Die Werte für die $A \cdot g$ dieser Linien wurden den Arbeiten von Kersten und Ornstein [4] und Huldt [5] entnommen. Huldt hat die von van Lingen [6] und von Schuttevaer, de Bont und van den Broek [7] bestimmten Werte von $A \cdot g$ von Cu I-Linien korrigiert.

VOL. 5 52/53

Der oben abgeleitete Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Intensitätsverhältnis zweier Linien ist nur gegeben, wenn sich das strahlende Gas im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Wie aber liegen die Verhältnisse in der hier untersuchten Entladung?

Weizel und Rompe [8] haben eine Abschätzung gemacht und gefunden, daß die Energieübertragung von Elektronen auf Atome derjenige Vorgang ist, der sich am langsamsten einspielt. Alle Vorgänge, deren Frequenzen kleiner sind als 10^5 Hz, nennen Weizel und Rompe quasistationär, da in ihnen nach der Abschätzung die Atome und die Elektronen dieselbe Geschwindigkeitsverteilung haben. Die oben angeführte Einstellzeit der Energieübertragung der Elektronen auf die Atome wurde für Atome von schweren Gasen (Hg, Xe) berechnet. Weizel und Rompe gewannen ihre Abschätzung aus der Beziehung

$$\Delta\tau_e = \frac{M}{n_0 v q m} .$$

(M Masse des Atoms; m Elektronenmasse; v Elektronengeschwindigkeit; q Ramsauer-Querschnitt; n_0 Anzahl der Neutralteilchen in der Volumeneinheit.)

Für die Berechnung von $\Delta\tau_e$ für Mg- und Cu-Gas fehlten die Werte von q, die offensichtlich in der Literatur nicht bekannt sind. Nimmt man aber einmal an, daß sie sich nicht wesentlich von $q_{\mathrm{Hg,\ Xe}}$ unterscheiden, so ist eine grobe Abschätzung von $\Delta\tau_e$ möglich. Ausgehend von $\Delta\tau_e \approx 10^{-5}$ sec für Hg- und Xe-Gas ergibt sich bei Normaldruck unter Berücksichtigung von M für Mg-Gas $\sim 10^{-6}$ sec. Da man Proportionalität zwischen n_0 und dem Druck annehmen kann, vergrößert sich $\Delta\tau_e$ auf $\sim 10^{-4}$ sec bei Erniedrigung des Drucks auf 20 Torr, ein Wert, der immer noch kleiner als die Brennzeit des Funkens ist. Die Abschätzung ist sehr grob und erst das Ergebnis der Temperaturmessung und die hieran anknüpfenden Deutungen des Versuchsmaterials ließen den Schluß zu, daß der hier untersuchte P.-Funke als eine quasistationäre Entladung angesehen werden kann, in welcher die oben angeführte Beziehung $T = T(I_1/I_2)$ gilt.

2. Kritik des Messverfahrens

a) *Der Spektrograph*

Der zu den Spektralaufnahmen benutzte Drei-Prismen-Spektrograph von *Zeiss* hat 14 Grenzflächen zwischen Luft und Glas. Das Streulicht, das sich nicht vermeiden ließ, hob die Schleierschwärzung der Platte für alle in Frage kommenden Linien gleichmäßig an. Der hierdurch auftretende Fehler war gering. Wesentlich störender waren Reflexe, die an den Linsen- und Prismenoberflächen entstanden. Durch Neigen des Kollimators wurde erreicht, daß der Strahlengang unter einem kleinen Winkel gegen die Hauptachse des Spektrographen verlief. Das Spektrum und die Reflexe waren dann in der Plattenebene getrennt; durch eine Papierblende dicht vor der Platte konnten die Reflexe abgefangen werden.

Der Achromat des Kollimators war nicht verkittet. Durch Reflexionen an den Grenzflächen der einander zugewendeten Linsenoberflächen entstanden im Spektrum Interferenzen. Der Achromat wurde durch Aufdampfen reflexmindernder Schichten entspiegelt und so die Interferenzen zum Verschwinden gebracht.

b) *Der Einfluß des Prismensatzes auf die Abbildung der Spaltbreite*

Die Korrektur für die verschiedenen effektiven Spaltbildbreiten wurde experimentell bestimmt. (A. Stetter [9].)

Bei der Temperaturbestimmung im P.-Funken bei höheren Drucken mußte die verschiedene Druckverbreiterung der bei diesen Messungen verwendeten Cu-Linien 5106 Å und 5135 Å berücksichtigt werden. Das geschah ebenso wie bei der Korrektur auf die verschiedenen effektiven Spaltbildbreiten. Die Linien wurden photometrisch registriert und ausgemessen. Für das logarithmische Verhältnis der Halbwertsbreiten σ der Linie 5106 Å zu der Linie 5135 Å ergaben sich für die verschiedenen Drucke folgende Werte:

Druck	20	100	300	760 Torr
$\log \sigma$	0	0,105	0,230	0,485

c) *Filtereichung*

Zur Intensitätsabstufung der Spektren wurde ein 6-Stufenfilter vor dem Spalt des Spektrographen benutzt. Die Durchlässigkeit der einzelnen Stufen ist wellenlängenabhängig; sie wurde für die in Frage kommenden Wellenlängen vor der Aufnahme zur Temperaturbestimmung bestimmt. Bei der im folgenden beschriebenen Methode der Filtereichung wurde die durch die optische Anordnung vor dem Spalt hervorgerufene ungleichmäßige Ausleuchtung des Spaltes und Änderungen in der Ausleuchtung des Kollimatorobjektivs miterfaßt. Die Filterwerte wurden an die Durchlässigkeit von Schottschen Neutralglasfiltern angeschlossen, deren Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge bekannt waren.

Die Eichung des Stufenfilters wurde in folgender Weise durchgeführt: Zunächst wurde festgestellt, daß der Spektrograph in derselben Weise ausgeleuchtet war, gleichgültig, ob die Lichtquelle in O_1 oder in O_2 stand (s. Abb. 2). Dann wurde das Kontinuum der Wolframbandlampe 5mal mit derselben Belichtungszeit aufgenommen. Dabei wurde aber die Intensität der Lichtquelle jedesmal um einen bekannten Betrag geschwächt (NG-Filter). Aus den jeweils 5 Schwärzungswerten S derselben Stufe des 6-Stufenfilters in den verschiedenen Spektren wurde die Schwärzungskurve $S = S(\log I)$ bestimmt. Aus dem nun bekannten Zusammenhang zwischen S und $\log I$ konnten dann die Filterwerte des 6-Stufenfilters bestimmt werden.

d) *Die photographische Platte.*

Es wurden *Agfa* Rapid Gelb- und Rotplatten und als Entwickler Rodinal 1:20 verwendet. Die Platten wurden mit dem Pinsel entwickelt. Durch Aufschieben der Schwärzungskurven von 4 Spektren der gleichen Platte konnte deren Verlauf jeweils sehr genau bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Platte für verschiedene Wellenlängen wurde das Kontinuum einer geeichten Wolframbandlampe auf jeder Platte mitaufgenommen. Für die Aufnahme des Kontinuums wurde dieselbe Belichtungsart gewählt, wie sie auch beim P.-Funken auftrat, d. h. Dauer der Lichteinwirkung und Aufeinanderfolge der Lichtblitze waren jeweils gleich. Dadurch wurde erreicht, daß die Schwärzungskurven für die Linie und das Kontinuum bei derselben Wellenlänge kongruent waren. Bei der Aufnahme des zeitlich zerlegten P.-Funkens wurde das Kontinuum ebenfalls über den sich drehenden Spiegel aufgenommen; eine rotierende Sektorscheibe gab den Lichtweg in denselben Zeitabständen frei, die auch zwischen den einzelnen P.-Funken lagen. Beim zeitlich unzerlegten P.-Funken, der in derselben Anordnung, aber bei

VOL 5 1952/

ruhendem Spiegel, aufgenommen wurde, waren bei der Aufnahme des Kontinuums zwei rotierende Sektorscheiben im Strahlengang; die Scheiben waren auf den Achsen von 2 Synchronmotoren befestigt. Eine schnellaufende Scheibe gab den Lichtweg ebenso lange frei wie die Belichtungszeit durch den P.-Funken betrug, eine langsamlaufende steuerte die Aufeinanderfolge der Lichtblitze.

In der Abb. 8 ist der Einfluß des Nachbareffektes gezeigt. Die Kurven geben die Abhängigkeit der Schwärzung S von $Y = \log I$ wieder (Schwärzungskurven). Die beiden Schwärzungskurven wurden aus 2 Aufnahmen einer kontinuierlich strahlenden Lichtquelle gewonnen; die Belichtungszeiten waren dieselben. Die Aufnahmen befanden sich auf derselben Platte. Bei dem Spektrum, aus dem die Kurve a gewonnen wurde, befand sich dicht vor der Platte eine Maske; an dem Ort der Wellenlänge 4700 Å war ein Spalt, durch den das Licht auf die Platte gelangen konnte. Die Breite des Spaltes war 0,1 mm, das entsprach der effektiven Spaltbildbreite am Ort der Mg-Linie 4703 Å bei 0,1 mm Spaltbreite des Spektrographen. Die Schwärzungskurve der Mg-Linie 4703 Å, die aus einem Mg-Spektrum, das sich ebenfalls auf der Platte befand, bestimmt wurde, deckte sich vollständig mit der Kurve a. Die Kurve b wurde aus dem durchgehenden Kontinuum an der Stelle der Wellenlänge 4700 Å gewonnen. Man erkennt, daß bei hohen Schwärzungen die Differenz in den S erheblich ist. Da sich die Plattenempfindlichkeit mit der Wellenlänge ändert, war es nötig, die Linienintensitäten auf die bekannten Intensitäten des Kontinuums zu beziehen; das geht aber nur, wenn Linie und Kontinuum dieselbe Schwärzungskurve haben. Um das zu erreichen, war bei den Aufnahmen zur Temperaturbestimmung dicht vor der Platte eine Maske, welche die Linienspektren ungehindert hindurch ließ, das Kontinuum aber soweit abdeckte, daß nur das Licht auf die Platte gelangen konnte, das den Wellenlängen der zur Temperaturbestimmung herangezogenen Linien entsprach. Die Breite der so gewonnenen „Linie" war etwa der Spaltbildbreite an dem Ort der Mg- bzw. Cu-Linie gleich.

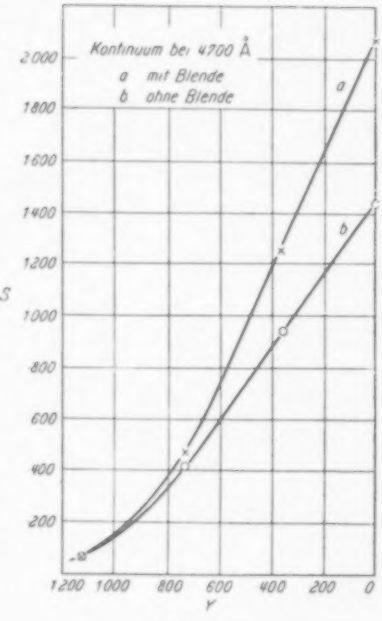


Abb. 8.
Der Einfluß des Nachbareffektes.

e) *Die Empfindlichkeit der Platte.*
Die Empfindlichkeit der Platte ist von der Wellenlänge des Lichtes abhängig, das sie schwärzt. Will man $\log I_1/I_2 = \Delta Y$ zweier Linien aus den Schwärzungen S_1 und S_2 der Linien L_1 und L_2 bestimmen, so müssen die Schwärzungen dieser Linien für die Einheit der Bestrahlungsstärke E des Lichtes der Wellenlänge λ_1 und λ_2 bekannt sein. Hierdurch werden nämlich erst die Schwärzungskurven der beiden Linien in der S-Y-Ebene einander richtig zugeordnet.

Die Bestrahlungsstärke E ist der Strahlungsdichte B der Lichtquelle proportional. Als Normallampe wurde eine Wolframbandlampe benutzt, deren schwarze Temperatur $T = 2300°\,\mathrm{K}$ war. Die Strahlungsdichte der Wolframbandlampe ergab sich aus dem Emissionsvermögen $A(\lambda, T)$ von Wolfram, der spektralen Energieverteilung $E(\lambda, T)$ des schwarzen Körpers und dem wirksamen Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$, also

$$B = A(\lambda, T) \cdot E(\lambda, T) \cdot \Delta\lambda .$$

Für $A(\lambda, T)$ wurden die von Hamaker und Ornstein [10] veröffentlichten Werte verwendet. $E(\lambda, T)$ ergab sich aus der Planckschen Strahlungsformel, $\Delta\lambda$ wurde aus der Dispersion $d\lambda/dx$ und der Spaltbreite s des Spektrographen berechnet.

Zur Bestimmung der Dispersion $d\lambda/dx$ wurde die Hartmannsche Näherungsformel herangezogen.

3. AUSWERTUNG

In der Tabelle 1 sind die für die Temperaturbestimmung nötigen Daten aufgeführt.

Tabelle 1. Atomdaten von Mg I *und* Cu I

Å	*Ag*	*E (eV)*	*Übergänge*	Å	*Ag*	*E (eV)*	*Übergänge*
	Mg I*				Cu I**		
5528	16,0	6,55	$4\,^1D_2 - 3\,^1P_1$	5728	8,58	3,77	$^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2D_{\frac{3}{2}}$
5167	9,9	5,08	$4\,^3S_1 - 3\,^3P_0$	5220	230,0	6,16	$^2D_{\frac{3}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$
5173	29,7	5,08	$4\,^3S_1 - 3\,^3P_1$	5218	2080	6,16	$^2D_{\frac{5}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$
5184	50,0	5,08	$4\,^3S_1 - 3\,^3P_2$	5153	1164	6,16	$^2D_{\frac{3}{2}} - {}^2P_{\frac{1}{2}}$
4703	27,5	6,95	$5\,^1D_2 - 3\,^1P_1$	5106	18,1	3,80	$^2P_{\frac{3}{2}} - {}^2D_{\frac{5}{2}}$
4352	28,0	7,15	$6\,^1D_2 - 3\,^1P_1$				

* Auszug aus KERSTEN und ORNSTEIN [4]. ** Auszug aus HULDT [5].

Die Temperatur wurde nach der Formel

$$T = \frac{\log e}{k} \cdot \frac{E_2 - E_1}{\Delta Y - \log \frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} - \log \frac{\nu_1}{\nu_2}}$$

berechnet.

$$\Delta Y = \log I_1/I_2 = (Y_{L_1} - Y_{K_1}) - (Y_{L_2} - Y_{K_2}) + (Y_{K_1} - Y_{K_2}).$$

$Y_L = \log I_L$; I_L Intensität der Linie; $Y_K = \log I_K$; I_K Intensität des Kontinuums der Bandlampe.

Die Werte von $(Y_{L_1} - Y_{K_1})$ und $(Y_{L_2} - Y_{K_2})$ wurden aus den Schwärzungskurven für die Linien L_1 und L_2 gewonnen. Es mußte jedoch noch berücksichtigt werden, daß die effektive Spaltbildbreite s_{eff} für die Linien L_1 und L_2 verschieden waren; für die Intensität im Kontinuum spielt dieser Unterschied keine Rolle. Das ist folgendermaßen einzusehen: Aus der photometrischen Schwärzungsmessung gewinnt man ein Maß für die Bestrahlungsstärke E der Platte. Es ist:

$$E_{\text{Kont}} = \frac{\Phi}{F_P} = \frac{\bar{B} A}{F_P} = \frac{A(\lambda, T) \cdot E(\lambda, T) \cdot d\lambda/dx \cdot s_{\text{eff}}}{h \cdot s_{\text{eff}}} \frac{d^2}{f^2} \cdot s \cdot h$$

$$= A(\lambda, T) \cdot E(\lambda, T) \cdot d\lambda/dx \cdot s \cdot d^2/f^2 = \bar{B} \cdot d^2/f^2$$

$$E_{\text{Linie}} = \frac{\Phi}{F_P} = \frac{\bar{B} A}{F_P} = \frac{\bar{B} \cdot d^2}{h \cdot s_{\text{eff}} \cdot f^2} \cdot s \cdot h = \bar{B} \cdot d^2/f^2 \cdot 1/\beta$$

(Φ Lichtstrom; F_P geschwärzte Fläche auf der Platte; A Lichtleitwert; $\bar{B}$ mittlere Strahlungsdichte der Lichtquelle; h Spalthöhe; s Spaltbreite; d/f Öffnungsverhältnis des Kollimators; β Abbildungsmaßstab der Spaltbreite).

β, der Abbildungsmaßstab für die Spaltbreite, tritt nur in der Gleichung für E_{Linie} auf. Da die Intensität der mittleren Strahlungsdichte $\bar{B}$ proportional ist, ist auch die Intensität des Kontinuums der Bestrahlungsstärke E_{Kont} proportional; bei der Linie aber ist die Intensität $E_{\text{Linie}} \cdot \beta$ proportional.

$$Y_L = \log I_L = \text{const} + \log E + \log \beta.$$

Schreibt man:

$$\text{const} + \log E = y,$$

so ist

$$Y = y + \log \beta$$

und es ist

$$(Y_{L_1} - Y_{K_1}) - (Y_{L_2} - Y_{K_2}) = (y_{L_1} + \log \beta_1 - y_{K_1}) - (y_{L_2} + \log \beta_2 - y_{K_2})$$

$$= \Delta_{L,K}\, y_1 - \Delta_{L,K}\, y_2 + \Delta_{12} \log \beta.$$

Die Werte von Δy können direkt aus den Schwärzungskurven abgelesen werden in der Art und Weise, wie in der Spektralanalyse das Verhältnis der Intensitäten zweier Analysenlinien

bestimmt wird. $\Delta \log \beta$ ist für eine bestimmte Linienkombination und für den verwendeten Spektrographen eine Konstante (A. STETTER [9]).

Der Ausdruck $(Y_{K_1} - Y_{K_2})$ bestimmt die Lage der Schwärzungskurven für die Linien L_1 und L_2 in der S-Y-Ebene entsprechend der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit der Platte. Aus der Formel für E_{Kont} folgt:

$$\log \frac{I_{K_1}}{I_{K_2}} = \log \frac{E_1}{E_2} = \log \frac{A_1(\lambda, T)\, E_1(\lambda, T)}{A_2(\lambda, T)\, E_2(\lambda, T)} + \log \frac{(d\lambda/dx)_1}{(d\lambda/dx)_2}$$
$$= \Delta_{12} \log A(\lambda, T) \cdot E(\lambda, T) + \Delta_{12} \log (d\lambda/dx).$$

Zusammengefaßt ergibt sich also:

$$\Delta Y = \Delta_{LK}\, y_1 - \Delta_{LK}\, y_2 + (\Delta_{12} \log \beta + \Delta_{12} \log E \cdot \lambda + \Delta_{12} \log d\lambda/dx).$$

Die Werte für den eingeklammerten Ausdruck wurden auf die früher beschriebene Weise bestimmt und ergaben für die Versuchsanordnung Konstanten.

Die Schwärzungen wurden mit dem Schnellphotometer von *Zeiß* gemessen. Die Schwärzungskurven wurden zum Teil nach der verallgemeinerten Seidel-Transformation (H. KAISER [11]) gestreckt. Die Untergrundkorrektur erfolgte in der mathematisch korrekten Weise nach HONERJÄGER-SOHM und KAISER [12].

4. Fehlerabschätzung

Die Gleichung, aus der die Temperatur berechnet wurde, hat die Gestalt:

$$T = \frac{A}{\Delta Y + B}.$$

Der relative Fehler der Temperatur, der durch eine fehlerhafte Bestimmung von ΔY hereinkommt, ist:

$$\frac{|\Delta T|}{T} = \frac{|\Delta(\Delta Y)|}{\Delta Y + B}.$$

Eine statistische Fehlerrechnung läßt sich kaum durchführen. An Hand des Beobachtungsmaterials und aus der Erfahrung der Spektralanalyse erscheint es nicht unvernünftig, ein $\Delta(\Delta Y)$ von 0,050 anzunehmen. Mit diesem Wert ergeben sich für die Temperatur $T = 6000°$ K für die verschiedenen Linienkombinationen folgende relativen Fehler in Prozent:

Mg 5528/4703	15 %	Cu 5782/5220/18	2,5 %
Mg 5528/4352	10 %	Cu 5782/5153	2,5 %
Mg 5167/5528	4 %	Cu 5106/5220/18	2,5 %
Mg 5167/4703	3 %	Cu 5106/5153	2,5 %
Mg 5167/4352	3 %		

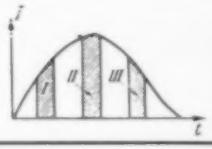
5. Ergebnis der Temperaturmessung

a) *Temperaturen im P.-Funken bei 20 Torr und im Dauerbogen*

In der Tabelle 2 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Als Elektrodenmaterial wurden reine Mg-Elektroden und Elektroden aus einer Mg-Cu-Legierung (35 % Mg, 65 % Cu) verwendet. Die Hilfsskizze, die der Tabelle 2 beigefügt ist, stellt den schematischen Verlauf der emittierten Gesamtstrahlung I mit der Zeit t dar. Die schraffierten, mit römischen Zahlen gekennzeichneten Teile des zeitlich zerlegten Funkens sollen ein Bild von der Lage der Phasen und der in ihnen herrschenden Gesamtintensität vermitteln. Die Belichtungszeit betrug pro Funken $3{,}2 \cdot 10^{-5}$ sec. Wegen der nicht zu vermeidenden Zündverzögerung deckten sich die Entladungsphasen in den ca. 3000 Funken, die zu einer Aufnahme benötigt wurden, nicht vollständig. Die Schwankungen um den Schwerpunkt betrugen $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ sec. Die angeführten Temperaturen sind Mittelwerte aus meist 5 Messungen. Bei den P.-Funken betrug die Streuung 300° K für die aus den Mg-Linien gewonnenen

Tabelle 2. Temperaturen (° K) im Pfeilsticker-Funken bei 20 Torr und im Dauerbogen

		Elektroden-material	Mg-Linien					Cu-Linien			
			5528 / 4703	5528 / 4352	5167 / 5528	5167 / 4703	5167 / 4352	5782 / 5220/18	5782 / 5153	5106 / 5220/18	5106 / 5154
Zeitlich nicht zerlegte Funken		Mg	6400	5950	8250	7800	7450				
		Mg—Cu	(7200)	5800	7350	7350	7250	5900	6050	5750	5850
Zeitlich zerlegte Funken	I. Phase	Mg—Cu	(6700)	5300	8900	8350	7400	5350	5500	5450	5500
	II. Phase	Mg	5950	5400	11100	10350	9300				
	III. Phase	Mg	5300	5000	7100	6700	6100				
Dauerbogen 5A (C-Elektroden $MgCl_2$, NaCl)			4250	4100	6650	6050	5800				



Temperaturen und 100° K für die aus den Cu-Linien gewonnenen Werte. Die Cu-Linien 5220 und 5218 Å wurden von dem Spektrographen bei der Spaltbreite von 0,1 mm nicht mehr getrennt. Bei der Temperaturbestimmung wurde mit der Summe der beiden Intensitäten gerechnet.

Der Dauerbogen brannte zwischen Kohleelektroden, die in konzentrierter NaCl-Lösung ausgekocht waren. Die Elektroden waren aufgebohrt und mit $MgCl_2$ gestopft. Der Bogen brannte also hauptsächlich in Na-Dampf; hierdurch wurden die sehr störenden C_2- und CN-Banden unterdrückt. Die Streuung der Temperaturwerte betrug 150° K.

b) *Temperaturen im P.-Funken bei verschiedenen Drucken.*

In der Tabelle 3 sind die aus den Cu-Linien 5106 und 5153 Å ermittelten Temperaturen für Entladungen bei verschiedenen Drucken im Entladungsgefäß aufgeführt.

Tabelle 3

Druck \ Kapazität	1600 μF	32 μF
20 Torr	5900°	5500°
100 Torr	6200°	
300 Torr	6500°	
760 Torr	6700°	6450°

Es wurden auch in 2 Fällen Entladungen mit einer Kapazität von 32 μF ausgewertet. Die Aufnahmen wurden mit der Mg-Cu-Legierung gemacht. Die Mg-Linien waren bei höheren Drucken so stark verbreitert, daß eine Intensitätsmessung nicht mehr möglich war. Die Streuung betrug bei den Drucken 300 und 760 Torr 350° K, bei 100 Torr 200° K. Die Auswertung der Spektren, die aus Aufnahmen bei höheren Drucken gewonnen wurden, war mit großen Schwierigkeiten verbunden. Die Untergrundkorrektur war beträchtlich und wegen des Nachbareffekts unsicher.

6. Diskussion der Ergebnisse der Temperaturmessung

Bei den in der Tabelle 2 aufgeführten Temperaturen fällt sofort ein systematischer Gang ins Auge. Die Werte $T_{55\,47}$ und $T_{55\,43}$ sind stets kleiner als die Temperaturen aus den Kombinationen mit der Linie 5167 Å. Außerdem ist innerhalb der beiden Gruppen ein kleinerer systematischer Gang zu erkennen. Die T_{Cu} sind innerhalb der durch die Streuung gegebenen Grenzen gleich.

a) *Kontrollen im Dauerbogen*

Um das benutzte Meßverfahren auf seine Brauchbarkeit zu prüfen, wurde die Temperatur im Na-gepufferten Dauerbogen bestimmt und mit den Angaben aus der Literatur verglichen. Die Werte von $T_{55\,47}$ und $T_{55\,43}$ ergeben gemittelt $T = 4200$ K. Diese Temperatur stimmt mit der von HULDT [5] im Na-gepufferten Dauerbogen aus Ba- und Cu-Linien gemessenen Werten gut überein. HULDT fand $T_{Ba} = 3890 \pm 180$ K und $T_{Cu} = 4580 \pm 80°$ K. Die aus den Kombinationen mit der Mg-Linie 5167 Å bestimmten Temperaturen liegen sicher zu hoch. Hierfür konnte es 2 Gründe geben: Entweder war die Intensitätsmessung der Linie 5167 Å fehlerhaft oder die Ausstrahlung der Linie war aus irgendeinem Grunde verändert; und zwar mußte die Intensität der Linie geschwächt sein, wenn die aus ihr berechnete Temperatur zu groß war. Alle Bemühungen, den Fehler im Meßverfahren zu entdecken, schlugen fehl. Die Linie 5167 Å gehört zu dem Triplett 5184, 5173, 5167, von diesen Linien ist die oben genannte die schwächste. BRAUDO, CRAGGS und WILLIAMS [13] haben nach demselben Meßverfahren, wie es in dieser Arbeit verwendet wurde, unter anderem auch die Temperatur in einer Bogenentladung bestimmt und dazu die Mg I-Linien 5184, 5173, 5528, 4703 Å und Ba I-Linien benutzt. Sie haben folgendes Ergebnis veröffentlicht (Angaben in ° K):

Mg	5184/5528	5184/4703	5173/5528	5173/4703
	10700°	9700°	9000°	8100°
Ba	6111/5778	6063/5778	6019/5778	5997/5778
	9200°	7200°	5500°	4300°

Nach allem was bisher über die Temperatur im Dauerbogen bekannt ist, sind die Temperaturen aus den Mg-Linien zu hoch. Die Temperaturen aus der noch möglichen Mg-Linien-Kombination 5528/4703 sind in der genannten Arbeit nicht angegeben. Aus dem vorliegenden Zahlenmaterial lassen sie sich aber unschwer berechnen; es ergibt sich $T_{55\,47} = 5800°$.

KERSTEN und ORNSTEIN [4] haben die in dieser Arbeit verwendeten Werte von $A \cdot g$ aus einem Dauerbogen bestimmt, der zwischen Kohleelektroden brannte, die mit MgO und ZnO gestopft waren. Die in diesem Bogen aus den Rotationslinien der CN-Bande 3883 Å gemessenen Temperaturen lagen zwischen 4550 und 5400° K.

Berücksichtigt man das alles, so kann man sagen, daß die in der Tabelle 2 für den Dauerbogen angeführten Temperaturen aus den Linienkombinationen 5528/4703 und 5528/4352 gut mit den bisher gemessenen Werten übereinstimmen. Ebenso ist die aus dem von BRAUDO und Mitarbeitern veröffentlichten Zahlenmaterial berechnete $T_{55\,47}$ ein sehr wahrscheinlicher Wert für die Temperatur im Dauerbogen, wie der Vergleich mit den von KERSTEN und ORNSTEIN gefundenen Temperaturen zeigt. Dagegen sind die aus den Kombinationen mit den Linien des Tripletts bei 5100 Å ermittelten Temperaturen sowohl in der vorliegenden Arbeit als auch bei BRAUDO und seinen Mitarbeitern zu hoch.

Als Ursache dafür, daß die Linienkombinationen mit dem Mg-Triplett bei 5100 Å offensichtlich eine zu hohe Temperatur indizieren, kann Selbstabsorption der Linien angenommen werden. Aus dem in der Abb. 9 gezeigten Termsystem geht nämlich hervor, daß die Linien des Mg-Tripletts bei 5100 Å auf einem metastabilen Term enden. Die Werte von $A \cdot g$ wurden von KERSTEN und ORNSTEIN [4] in der oben erwähnten Weise ermittelt; und zwar wurde der Mg-Gehalt im Dauerbogen soweit herabgesetzt, daß für das Mg-Triplett bei 5100 Å die Summenregel erfüllt

war. Das theoretisch geforderte Intensitätsverhältnis der Linien 5167:5173:5184 Å ist 1:3:5. Die folgende von KERSTEN und ORNSTEIN veröffentlichte Tabelle gibt

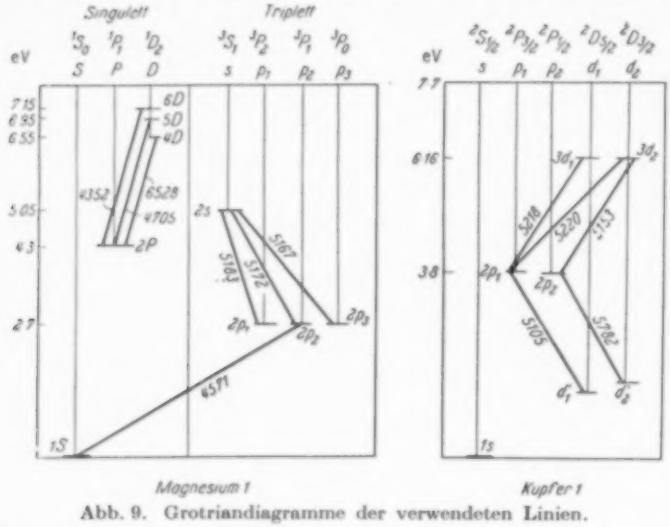


Abb. 9. Grotriandiagramme der verwendeten Linien.

einen Überblick über die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Linien des Mg-Tripletts vom Mg-Gehalt:

Å	*Relative concentration of* MgO					*Theoretical*	
	½%	2%	5%	10%	100%	*Without self.-abs.*	*"Complete" self.-abs.*
5184	5	5	5	5	5	5	5
5173	2,93	2,92	3,03	2,96	3,34	3	3,87
5167	0,97	0,97	1,01	0,99	1,29	1	2,24

Bei den hier vorliegenden Messungen betrug das Intensitätsverhältnis der Linien des Mg-Tripletts 5:3,6:1,75.

Aus dem Zahlenmaterial der Arbeit von BRAUDO, CRAGGS und WILLIAMS wurde das Intensitätsverhältnis der Linien 5184 und 5173 Å in der Bogenentladung berechnet; es beträgt 5:3,5.

Es wurde der Versuch gemacht, den Gehalt an Mg im gepufferten Dauerbogen soweit herabzusetzen, daß sich das in der Summenregel geforderte Intensitätsverhältnis 1:3:5 für das Mg-Triplett bei 5100 Å einstellte. Wegen der geringen Dispersion des Spektrographen war dann aber der Untergrund unter den Linien so stark, daß eine einigermaßen genaue Intensitätsmessung unmöglich war.

Setzt man den Mittelwert aus $T_{55/47}$ und $T_{55/43}$ als die wahre Temperatur an, so beträgt die Selbstabsorption der Mg-Linie 5167 Å nach den vorliegenden Messungen im Dauerbogen 80%.

b) *Temperaturen im P.-Funken*

Derselbe systematische Gang in den Temperaturwerten, wie er beim Dauerbogen auftrat, wurde auch bei den Funkentemperaturen festgestellt. Berechnet man in derselben Weise wie oben die Selbstabsorption der Linie 5167 Å, so erhält man beim zeitlich zerlegten Funken in der 3. Phase 60% und in der 2. Phase 80% Schwächung der Intensität; die aus den übrigen Werten der Tabelle 2 sich ergebenden Selbst-

absorptionen liegen zwischen diesen beiden Extremen. In den beiden Meßreihen, wo die Mg-Cu-Legierung als Elektrodenmaterial abgefunkt wurde, ist die Übereinstimmung in den T_{Cu} sehr gut. Auch die Übereinstimmung der T_{Cu} mit $T_{55\,43}$ ist befriedigend, wenn man bedenkt, daß bei gleicher Unsicherheit in der Bestimmung von ΔY der relative Fehler für $T_{55\,43}$ 10% ist gegenüber 2,5% bei T_{Cu} (der Wert von $T_{55\,47}$ des Cu-Mg-Funkens ist wegen der Störung durch Cu I 4706 Å sicher zu hoch).

Die Diskussion der gemessenen Temperaturwerte ergibt also, daß die wesentliche Feststellung dieser Arbeit zu Recht besteht: In den leuchtenden Dampfwolken der Pfeilsticker-Entladung herrscht eine verhältnismäßig niedrige Temperatur in der Größenordnung von 6000° K. Wesentliche Änderungen mit dem Druck und innerhalb des Verlaufs der Entladungen wurden nicht beobachtet. Dieses immerhin überraschende Ergebnis wirft nun die Frage auf, wie die beobachtete Anregung der Nichtmetalle in solchen Entladungen zu erklären ist. Diese Frage wird in einem zweiten Teil diskutiert werden, wobei sich zeigen wird, daß die in dieser Arbeit beschriebenen Beobachtungen und die ermittelten Zahlenwerte zu einer Erklärung ausreichen.

Zusatz bei der Korrektur: Während der Umbruchkorrektur wurde dem Verfasser die Arbeit von L. Blitzer und W. M. Cady bekannt „Exitation Temperature in Time-Resolved Spectra of Single Condensed Spark Discharges", J. opt. Soc. Amer. 1951 **41** 440. Diese Untersuchung an Multi-Source-Entladungen führte auch zu ähnlich unerwartet „niedrigen" und im Verlauf der Entladung konstanten Anregungstemperaturen, wie bei den hier untersuchten langdauernden Pfeilsticker-Funken.

VOL. 5 52/53

Zusammenfassung

Die Untersuchungen am Pfeilsticker-Funken zielten darauf ab, eine Erklärung für die Anregung der Nichtmetalle in dieser Entladung durch Sammeln experimentellen Materials vorzubereiten. Eine größere Zahl von Einzelmessungen wurde hierzu ausgeführt, hierbei interessierte vor allem die Druckabhängigkeit der elektrischen und optischen Eigenschaften des P-Funkens. Eine Temperaturbestimmung aus dem Intensitätsverhältnis zweier Linien ergab eine Anregungstemperatur von ca 6000° K. Die Temperatur änderte sich im Verlauf der Entladung nicht. Ein geringer Anstieg der Temperatur mit dem Druck wurde gemessen.

Literaturverzeichnis

[1] Pfeilsticker, K.; Spectrochim. Acta 1941 **1** 424. Spektralanalyse der Halogene und anderer schwer anregbarer Nichtmetalle. [2] Kaiser, H.; Spectrochim. Acta 1942 **2** 229. Zur Berechnung von Funkenentladungen. [3] Ornstein und van Wijk, W. R.; Z. Physik 1928 **49** 315. Untersuchungen über das negative Stickstoffbandenspektrum. [4] Kersten, J. A. H. and Ornstein, L. S.; Physica 1941 **8** 1124. The Relative Transition Probabilities in the Spectrum of Magnesium. [5] Huldt, L.; Eine spektroskopische Untersuchung des elektrischen Lichtbogens und der Azetylen-Luftflamme. Uppsala 1948. [6] Lingen, D. van; Physica 1936 **3** 977. Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten im Kupferspektrum und ein Studium des Metallbogens. [7] Schuttevaer, J. W., de Bont, M. J. und van den Broek, Th. H.; Physica 1943 **10** 544. Determination of the Relative Transition Probabilities of some Triplettlines in the Atomic Spectra of Calcium and Strontium. [8] Weizel, W. und Rompe, R.; Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken. J. A. Barth, Leipzig 1949. [9] Stetter, A.; Spectrochim. Acta 1952 **5** 251. Einfluß des Abbildungsmaßstabs für den Spalt auf das gemessene Intensitätsverhältnis von Spektrallinien. [10] Hamaker, H. C. and Ornstein, L. S. Physica 1936 **3** 561. Tables of the Emissivity of Tungsten as a Funktion of Wavelength from 0,23–2,0 μ in the Region of Temperature. [11] Kaiser, H.; Spectrochim. Acta 1948 **3** 159. Über Schwärzungstransformationen. [12] Honerjäger-Sohm, M. und Kaiser, H.; Spectrochim. Acta 1944 **2** 396. Berücksichtigung des Untergrundes bei der Messung von Intensitätsverhältnissen. [13] Braudo, G. J., Craggs, J. D. and Williams, G. C.; Spectrochim. Acta 1948 **3** 546. On the Exitation Temperature in a Spectroscopic Spark Source.

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 364 to 370. Pergamon Press Ltd., London

A spark-traverse attachment for the Hilger large quartz spectrograph

G. L. Mason and J. N. Adcock

The United Steel Companies Ltd., Research and Development Department, Swinden Laboratories, Moorgate, Rotherham

(Received 27 September 1952)

Summary—An auxiliary attachment for the *Hilger* large quartz spectrograph has been described, with which it is possible to guide a sample under a stationary upper electrode while the photographic plate on which the spectrogram is recorded moves downward past the camera aperture of the spectrograph. The width of the spark crater caused by this form of excitation is 0·4 mm (0·016 in.). From the resultant spectrogram, it is possible to determine quantitatively the variations in concentration of the elements Mn, Si, Ni, Cr, Mo and V over the area of sample traversed. With certain modifications of the technique it is hoped later to include carbon in the above range of elements.

An illustration is given of the application of the above technique to the determination of variations in composition across a weld area.

It is considered that this technique will prove of valuable assistance to the metallurgist in the examination of:

(a) Concentration variation within steel segregates.
(b) Variation in composition across a weld area.
(c) Inclusions in steel.

Introduction

Metallurgical problems concerning localized heterogeneity in metals, concentration variation in segregates, diffusion of metals, etc., present an ever-increasing demand on the research chemist for more comprehensive analytical data, and it would seem that in this respect the capabilities of present classical methods of chemical analysis have been stretched to the utmost. On the other hand, however, the progressive application of spectrographic methods of analysis over the past twelve years has shown this technique to be most versatile, as instanced by the numerous publications on the subject.

It is not surprising, therefore, in a research department dealing with many and varied problems of the above type, that some thought should be given to the possible application of the spectrograph in this field, resulting from which has been the construction of a spark-traverse attachment for our *Hilger* large quartz spectrograph. A typical application of this type of mechanism has already been reported in the literature by Convey and Oldfield [1], and the principles of their rather intricate apparatus are embodied in a remarkably simplified form in the auxiliary attachment described in the present report; an illustration of its application is given in the Appendix.

General description

The function of the mechanism is to move the sample horizontally under a stationary counter-electrode, this movement being synchronized with the downward movement of the photographic plate behind the aperture of the spectrograph. Throughout the movement a high voltage discharge is maintained across the minute gap between counter electrode and sample with the result that a continuous record of the emitted spectral radiations is obtained.

VOL 5 1952/

The general arrangement of the apparatus fixed in position is shown in Fig. 1, and Fig. 2 outlines the assembly of the component parts.

There are four principal components, a motorised driving unit, a traversing stage, a plate drive attachment, and an adjustable electrode holder. All these are

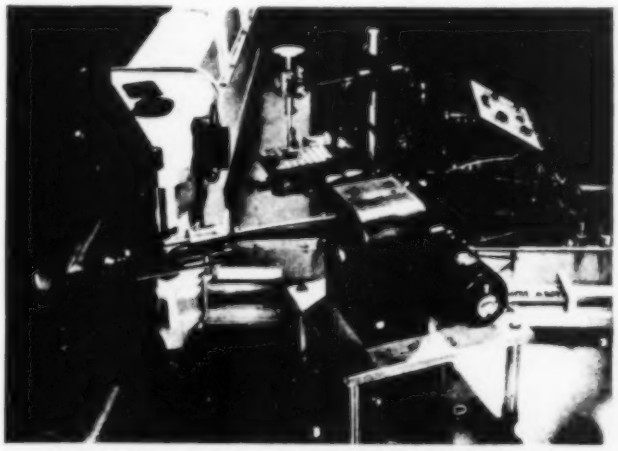


Fig. 1. The spark transverse attachment in position.

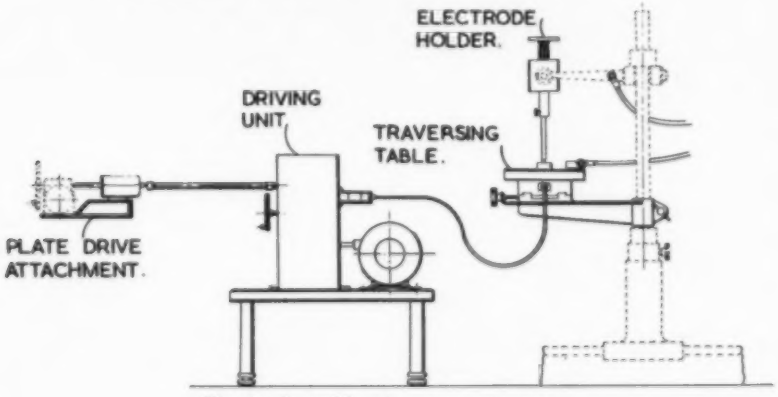


Fig. 2. Assembly of component parts.

removable, but for convenience, the plate drive attachment is left permanently attached to the spectrograph. The only necessary modification to the existing spectrograph is the removal of a small ball detent locator on the worm gear hand-wheel.

1. Driving unit

Power is supplied by a fractional H.P. geared motor running at 6 r.p.m.; this is directly coupled to the main shaft in the drive unit. By means of suitable gearing, the speed is reduced at two output shafts running at 2·56 and 1 r.p.m. respectively. One shaft drives the plate holder and the other the specimen table.

Fig. 3 shows diagrammatically the arrangement of gears. The motor is non-reversing, and in order that the specimen table may be returned to its original position, a hand operated

motion is incorporated. This takes the form of a spring loaded countershaft to which is fitted a handwheel. When the handwheel is pushed inwards, the first pair of gears comes out of mesh thus disengaging the motor, whilst the following gears are retained in mesh by virtue of double face width, and the drive may be wound backwards.

The travel of the table is limited to 9 mm, and no overwinding gear is provided, but an indicator is fitted to show the operator the position of the table and for use in setting to zero. The indicator dial can be seen through a small window in the top of the gear case in Fig. 1.

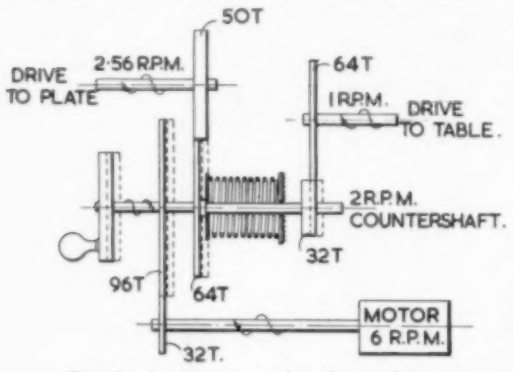


Fig. 3. Arrangement of main gearing.

2. Traversing stage

Fig. 2 gives details of the traversing stage which is fitted to the main pillar of the Gramont arc and spark stand. Vertical adjustment gear is integral with the pillar. The table is in three parts, the bottom stationary and the other two sliding in vee guides in a horizontal plane at 90° to each other. Adjustment of the intermediate section is by means of a thumbscrew and the upper section is controlled by the drive unit.

The output shaft on the drive unit is fitted with a screw and nut and is connected to the upper table section by Bowden type cable, spring loaded to take up backlash. This arrangement gives complete flexibility of the table position. The screw thread is 0·9 mm pitch (1 BA), hence with a shaft speed of 1 r.p.m. the traverse speed of the table is 0·9 mm per minute.

The upper portion of the table is constructed of brass and Tufnol layers cemented together or electrical insulation, and the brass surface plate is drilled and tapped with a pattern of holes or fixing the sample.

3. Plate drive

Normal hand operation of the photographic plate holder is through a small worm gear unit which can be clearly seen on Fig. 1. An attachment has been made which clips to this worm gear and which engages in a screw-driver slot in the back of the worm shaft. The construction

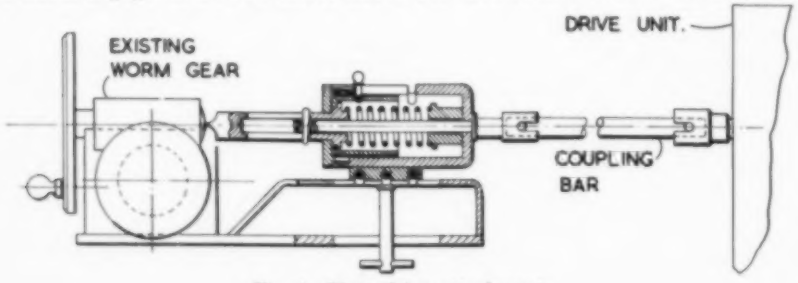


Fig. 4. Plate drive attachment.

of this attachment is shown in Fig. 4, from which can be seen the spring loaded screwdriver shaft which can be with drawn from the worm gear when not required.

The plate drive attachment is coupled to the main drive unit by a simple loose bar coupling which is positive in action but affords the necessary degree of flexibility.

The worm gear ratio is such that one revolution of the worm moves the plate through a distance of 3 mm, hence with a drive of 2·56 r.p.m. the plate speed is 7·68 mm per minute.

4. Electrode holder

The electrode holder illustrated in Fig. 5 has been constructed according to the description published by Oldfield [2] and consists of a brass tube (1) which holds the nipple-pointed

VOL 5 1952/

silver electrode securely fixed by a locking screw (2). By means of the screw thread (3) the electrode may be moved into contact with the sample and then withdrawn by an amount indicated by the calibrated disc (4).

In operation, a 4·5-v dry battery and electric bulb are connected in series with the sample and silver electrode by means of clip-on contacts placed at (2) and the sample connection. With the contacts in position, the electrode is screwed down until lighting of the bulb indicates contact with the sample. The electrode is then locked in position by means of screw (5) and the contacts removed. After loosening screw (5) the spark gap is then set by withdrawing the electrode tip from the sample surface by the required amount of rotation of the calibrated disc (4).

The upper surface of this disc is divided radially into 100 divisions, each division representing a spark gap of 0·0125 mm (0·0005 in.). Since it is possible to read to one half of a division,

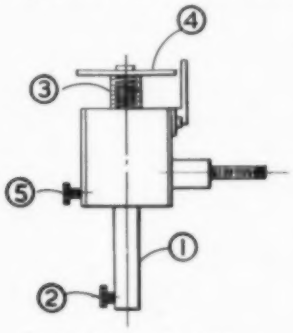


Fig. 5. Electrode holder.

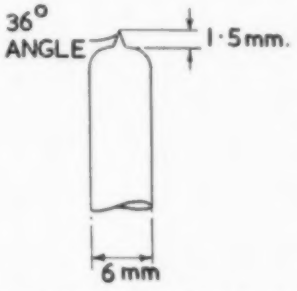


Fig. 6. Nipple-pointed silver electrode.

it is possible to set the gap width to an accuracy of 0·00625 mm (0·00025 in.) and tests have shown that different operators can re-set the gap width to within a half division of the scale.

The electrode employed is of "Thessco" spectrographically pure silver, 6 mm. in diameter and machined to a nipple point as illustrated in Fig. 6.

Applications

(a) *Welded areas*

In order to illustrate the sensitivity of this technique in detecting concentrational variations in steel structure, a test sample, consisting of a weld "bead" deposited across the surface of a standard steel, was prepared and a prolonged traverse, consisting of three co-linear traverses, was carried out under the conditions detailed in the Appendix.

From the observations plotted in Fig. 7 it is possible to follow the variation in concentration of the elements Mn, Si, Ni, Cr, Mo and V from the parent metal (*i.e.* standard steel) across the "penetration zone", into the weld proper and returning via the penetration zone to the parent metal.

By means of a slight modification, the application of a controlled air blast across the spark gap, it would also have been possible to observe variations in carbon content but in this instance it was not possible to do so owing to lack of:

(i) necessary equipment for providing a controlled air-blast,

(ii) suitable standard steels giving a range of carbon content.

This omission will however receive attention in the near future.

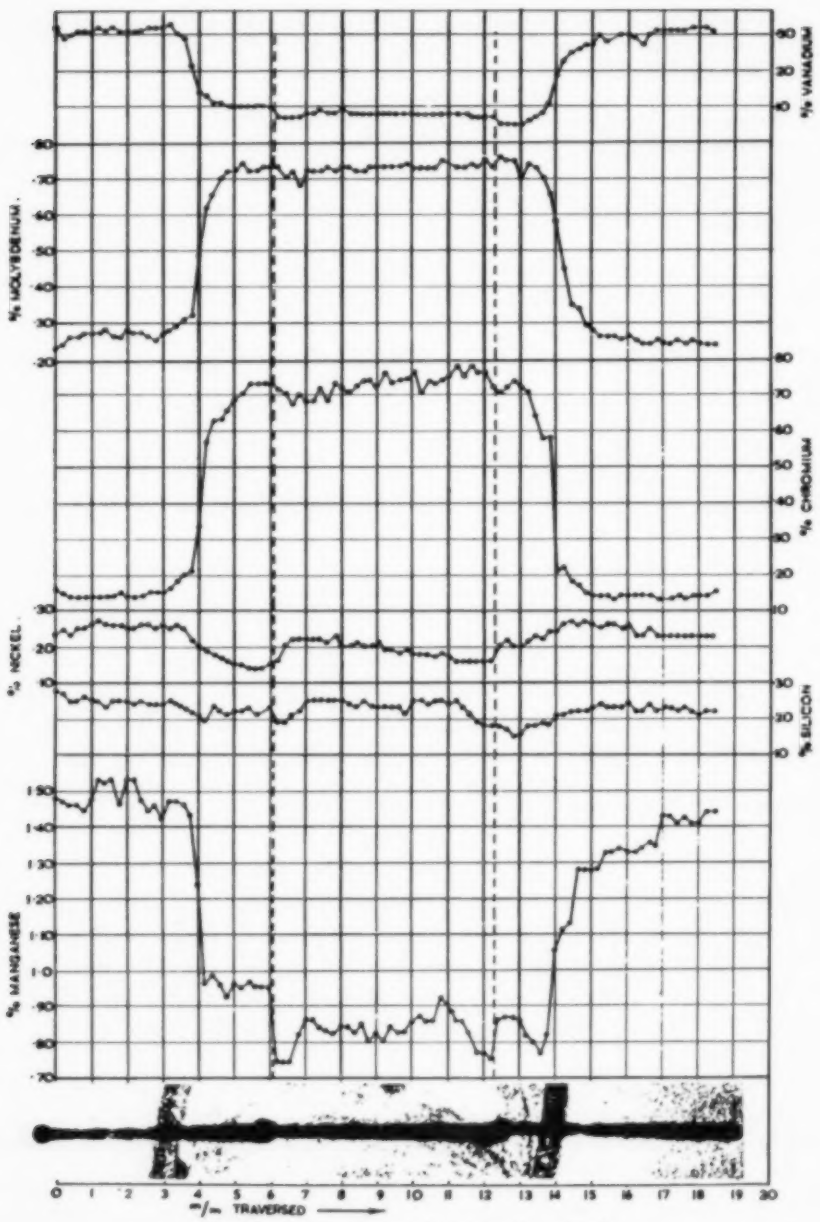


Fig. 7. Transverse graph across test sample.

(b) *Segregates in steel*

The technique can also be applied to the quantitative analysis of segregates in steel, the segregates having previously been rendered visible by etching of the prepared surface with an appropriate reagent. In this respect the initial application of this

VOL 5 1952/

technique was the examination of a section of a manganese-molybdenum steel bloom for suspected micro-segregation of manganese.

Acknowledgements—The authors would like to thank Mr. F. H. SANITER, Director of Research, *The United Steel Companies Ltd.*, for permission to publish this paper. Their thanks are also due to Mr. J.H. OLDFIELD, Bragg Laboratory, N.O.I.D. for his valued co-operation. The authors are also appreciative of the careful constructional work carried out under the direction of their colleague Mr. G. CASTLEDINE, of the Research and Development Department.

APPENDIX

1. Preparation of test sample

The test sample was prepared as follows:

A groove, approximately 6 mm wide × 3 mm deep was ground across one face of the 25 mm cube of standard steel, and by means of the electric arc, a weld bead was deposited along this groove. The surface was then ground level and the spark-traverse carried out under conditions given below.

The chemical analysis of the standard steel was as follows:

Mn	Si	Ni	Cr	Mo	V
1·43	0·25	0·27	0·17	0·29	0·30

The weld electrode used was a 10 gauge Duroid No. 1 which under normal conditions gives a deposit of 1% Cr, 1% Mo composition.

2. Traverse

In order to spark-traverse from the normal structure of the standard steel, across the weld area, and back into the steel, it was necessary to carry out three co-linear traverses, each of approximately 6 mm in length and of 7 min duration.

The conditions of traverse were as follows: Rate of traverse of sample 0·9 mm per minute. Rate of fall of photographic plate 7·68 mm per minute.

3. Plate calibration and standardisation

The methods of plate calibration and standardisation utilised were those normally applied in this laboratory and previously reported upon [3].

With regard to standardisation (internal standard method), the working curves were plotted from traverse spectrograms obtained from nine standard steels. The duration of traverse of each standard was 2½ min, during which time a spectrogram consisting of spectral lines approximately 20 mm in length was obtained from a traverse of 2·25 mm.

Table 1. Analytical line pairs

Element	*Line pair*	*Element*	*Line pair*
Manganese	Mn 2933·063 Fe I 2936·905	Chromium	Cr II 3132·058 Fe I 3116·633
Silicon	Si I 2881·578 Fe I 2874·172	Molybdenum	Mo II 2816·154 Fe II 2813·613
Nickel	Ni I 3414·765 Fe I 3417·843	Vanadium	V II 3102·299 Fe I 3100·666

The intensity ratios of the respective line pairs given in Table 1, for each of the elements Mn, Si, Ni, Cr, Mo and V were measured in 2 mm steps on the microphotometer and the average intensity ratio in each case was plotted against the log per cent element content.

4. Evaluation of the traverse spectrograms

Each of the three spectrograms obtained from the above traverses consists of spectral lines approximately 6″ mm in length.

For each of the elements Mn, Si, Ni, Cr, Mo and V the deflection readings of the particular analytical line pair were measured in 2 mm steps on the microphotometer. These values were converted to log relative intensity values by reference to the appropriate plate calibration table and for each 2 mm step of line pair, the log ratio of the relative intensities *I element/I iron* obtained. These intensity ratios were then related to the particular working curve and the resulting element contents plotted as illustrated in Fig. 7.

5. Spectrographic technique

(a) *Instrument settings*

Wave Band: 2700–4400 Å.
Slit width: 0·015 mm (0·0006 in.).
Slit Length: 2 mm.
Distance of source from slit: 15 cm (6 in.).

(b) *Source unit* (uncontrolled condensed spark discharge)

Transformer secondary: 15000 v r.m.s.
Inductance (added): nil.
Capacity: 0·005 m.f.d.

(c) *Exposure details*

Counter electrode: Pure silver 6 mm dia. nipple pointed to dimensions given in Fig. 6, oxidised by presparking for 15 sec.
Sample electrode: Flat surface prepared by precision grinding.
Spark gap: 0·375 mm (0·015 in.).
Exposure: According to duration of traverse.
Photographic plate: *Kodak Photoscript* B. 10.

(d) *Plate Processing*: As routine [3]

(e) *Microphotometer settings*

Slit width: 0·2 mm.
Slit length: 2 cm.
Clear glass deflection: Full scale (50 cm).

References

[1] Convey, J. and Oldfield, J. H.; A Micro-Spectrographic Method for the Quantitative Analysis of Steel Segregates. J. Iron Steel Inst. 1945 **152** 473–507.
[2] Oldfield, J. H.; The Spectrographic Examination of Localised Heterogeneity in Metals. Spectrochim. Acta 1948 **3** 354–366.
[3] Mason, G. L. and Speight, G. E.; The Spectrographic Determination of Alumina in Silica Brick. Trans. Brit. Ceram. Soc. 1951 **1** 35–46.

VOL 5 1952/

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 371 to 377. Pergamon Press Ltd., London

Mesures directes d'intensité de raies spectrales à l'aide de photomultiplicateurs

G. Bonfiglioli, G. Montalenti

Istituto Elettrotecnico Nazionale, Turin (Italie) (présenté au IV^{ème} Congrès de Métallurgie, Florence, Sept. 1950)

(Received 27 July 1951)

Summary—By calculating approximately the amplitude distribution of the pulses forming the background noise of a photomultiplier tube, it appears possible to eliminate most of this by introducing an amplitude-discriminating step into the system and then using a counting rate meter as the indicating instrument. This method has considerable advantages over the normal use of a photo-multiplier cell and the integration time of the counting rate meter can be adjusted to give appropriate sensitivity to the detector even for very faint sources. The linearity of the system has been checked, and its performance is illustrated by the record of the spectrum of a mercury vapour lamp.

VOL. 5 52/53

1. L'emploi des photomultiplicateurs en régime de compteur de photons

Il est bien connu qu'un tube photomoltiplicateur peut, dans certaines conditions, travailler en régime de compteur de photons. Pour ce qui concerne la structure et les caractéristiques de ce genre de phototubes on renvoie aux travaux fondamentaux, publiés à ce sujet [1], [2], [3].

Puisque le temps nécessaire pour qu'un photon qui tombe sur la cathode sensible donne lieu à l'avalanche d'électrons sur l'anode finale est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} seconde, on voit que la possibilité de faire travailler le tube en régime de compteur subsiste lorsque les flux lumineux à mesurer ont des intensités de l'ordre de 10^8 photons à la seconde au maximum (cela revient, pour une longeur d'onde de 4000 Å, à environ $5 \cdot 10^{-15}$ μW). La limite inférieure serait zéro, s'il n'intervenait le bruit de fond. La cause principale du bruit de fond est l'émission thérmoionique de la cathode sensible et des dynodes successives. (Pour un examen détaillé de cette question voir [4], [5], [6].)

Rappelons encore, parce qu'on se servira de cette donnée, que pour un tube 931 A (R.C.A.) tel qu'il a été employé dans les mesures que l'on expose ici, le rapport d'emission secondaire, c'est à dire le nombre d'électrons secondaires libérés par chaque électron tombant sur une dynode, est en moyenne de 4,6 pour une tension entre chaque couple d'électrodes légèrement supérieure à 100 V.

De cette facon, dans une 931 A, qui possède en tout onze électrodes, chaque photon qui arrive donne lieu à la sortie à une avalanche d'environ $4{,}6^{11-1} \approx 4{,}6 \cdot 10^6$ électrons.

Les thermoélectrons émis par la première électrode sont naturellement multipliés par émission secondaire, comme on l'a vu, par toutes le électrodes successives, c'est à dire, par exemple, n fois; ceux émis par la deuxième, $n-1$ fois; et ainsi de suite. Comme on voit donc, en première approximation, le bruit de fond peut être considéré comme un ensemble d'impulsions d'amplitude variable jusqu'à un maximum qui correspond aux impulsions provenant de l'émission thermoionique de la première électrode. Or l'impulsion de courant causée à la sortie du tube par un

photon tombant sur sa cathode sensible aura évidemment une amplitude au moins égale au dit maximum du bruit de fond, parce que les électrons photoélectriques dus au photon capturé seront multipliés par toutes les dynodes du tube. On aperçoit donc la possibilité (bien entendu si l'on travaille avec des faibles flux lumineux, en regime de compteur) de reduire l'effet génant du bruit de fond, en reliant à l'entrée des circuits de numérotage un discriminateur d'amplitude, qui laisse passer seulement les impulsions d'amplitude supérieure à une valeure donnée qui doit être légèrement inférieure au dit maximum du bruit de fond.

Les mesures dont on fera usage dans cette note ont été executées à l'aide d'un appareillage construit selon ce critère et l'on en montrera plus loin les avantages pratiques.

2. Le bruit de fond d'un photomultiplicateur

Pour mieux comprendre le fonctionnement du photomoltiplicateur on expose ici une théorie qui, bien que tout à fait rudimentaire, permet de prévoir l'allure de la

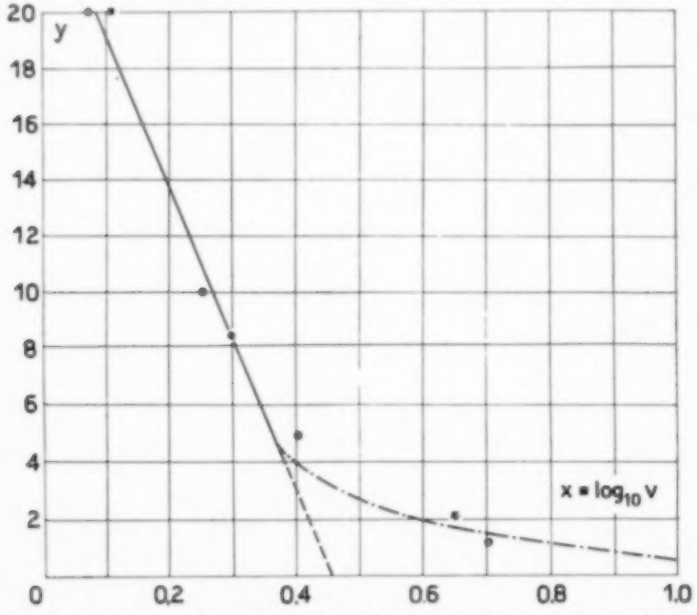


Fig. 1. Comparaison entre la théorie (droite en trait plein) et l'experience pour la distribution en amplitude du bruit de fond d'un photomultiplicateur: y est proportionel au nombre d'impulsions à la seconde ayant amplitude v, x à $\log v$.

cour[1]-e de distribution en amplitude des impulsions de bruit de fond et de calculer leur fréquence, si l'on connait la valeur du courant noir du phototube.

Si l'on néglige les fluctuations statistiques, on peut admettre — en première approximation — que chacune des électrodes du tube émet, par effect thermoionique, n électrons par seconde. Cela fait que les thermoélectrons émis par toutes les électrodes, de la première à la p-ème incluse, donneront lieu à un nombre y d'impulsions égal à $n \cdot p$, et d'amplitude v proportionnelle (pour une 931 A) à $4{,}6^{11-p}$. Si l'on

considère p comme une variable continue les équations paramétriques de la courbe de distribution en amplitude des impulsions de bruit de fond sont évidemment:

$$y = n\,p; \qquad v = b \cdot 4{,}6^{11-p} \qquad \text{(où } b \text{ est une constante).}$$

On tire de là, si A et B indiquent deux constantes:

$$Y = A - B \log_{10} V. \tag{1}$$

La Fig. 1 montre que l'accord entre l'équation (1) et l'expérience est assez satisfaisant vu la simplicité du raisonnement employé. La droite en trait plain représente (1) en échelle semi-logarithmique; les points expérimentaux ont été tirés des résultats des mesures exécutées par MARSHALL et ses collaborateurs [4]. En négligeant les fluctuations statistiques de l'émission thermoionique on est conduit à une coupure nette dans l'amplitude des impulsions possibles tandis que l'expérience montre qu'on a toujours une probabilité, si petite soit elle, d'impulsions plus grandes que la limite imposée par (1), c'est à dire:

$$V_{\max} = 10^{A\,/\,B} \tag{2}$$

Mais néanmoins ce raisonnement suffit à montrer qu'il doit être possible d'éliminer en majeure partie le bruit de fond dû à toutes les électrodes sauf la première, si le phototube est suivi par des circuits discriminateurs d'amplitude reglés de façon à ne pas repondre aux impulsions sensiblement plus petites que la valeur $V_{\max}$.

La relation entre le courant noir et la fréquence des impulsion du bruit de fond (disons N leur nombre à la seconde) peut, elle aussi, être aisément précisée. Si e est la charge de l'électron ($e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ coul.); si n indique toujours les électrons émis par chaque électrode par seconde, si enfin on adopte 10^{-8} Amp [5] comme ordre de grandeur du courant dans l'obscurité d'une 931 A, qui rappelons-le, possède 11 électrodes y compris la cathode et l'anode, on peut écrire tout de suite:

$$n\,e\,(1 + 4.6 + \cdots + 4{,}6^{10}) = 10^{-8}\,\text{Amp}$$

d'où:

$$n = 1 \cdot 10^4$$

et

$$N = 11 \cdot n = 1{,}1 \cdot 10^5. \tag{3}$$

3. Sensibilité des mesures

Les considérations précédentes se résument donc dans le fait qu'on peut espérer d'abord, par lesdits moyens, éliminer environ 90% des impulsions parasites; d'autre part que le nombre total de ces impulsions est donné par la relation (3) pour une 931 A dans les conditions ordinaires (c'est à dire à la température ambiante, à laquelle se rapporte le courant parasite de 10^{-8} A accepté dans notre calcul). Cela revient à ce que l'on aura, après le discriminateur, quelque chose comme $N' = 1 \cdot 10^4$ impulsions de bruit de fond à la seconde.

Il est utile, à ce point, d'essayer de déduire de cette donnée quelle sensibilité et quelle précision on peut attendre dans la mesure d'un flux lumineux, en travaillant avec le montage suggéré, c'est-à-dire, 931 A, suivie du discriminateur d'amplitude, suivi à son tour par un "counting rate meter". C'est ce que nous allons faire maintenant en terminant par une comparaison des données que l'on aura ainsi déduites, avec celles que l'on peut attendre par l'emploi de la méthode habituelle, c'est-à-dire

l'usage d'un galvanomètre (où d'étages amplificateurs à couplage direct) pour la lecture du courant anodique du phototube.

Il est inutile de reproduire ici les calculs complets d'ailleurs tout à fait élémentaires. Il suffit de rappeler, comme choses bien connues, qu'il est possible de compter en une seconde — avec une erreur probable disons de 2% — M impulsions de "signal" en présence de N' impulsions parasites (N' est le nombre des impulsions parasites après le discriminateur d'amplitude) si M est racine de la:

$$0{,}67\sqrt{\frac{2N'+M}{M}} = 0{,}02\,. \tag{4}$$

Si la durée pendant laquelle l'on compte est au contraire de T secondes, l'on voit que M sera divisé par $\sqrt{T}$. Or, $T = 1$ sec est une valeur convenable pour la constante de temps du circuit d'intégration d'un tel "counting rate meter": son augmenta-

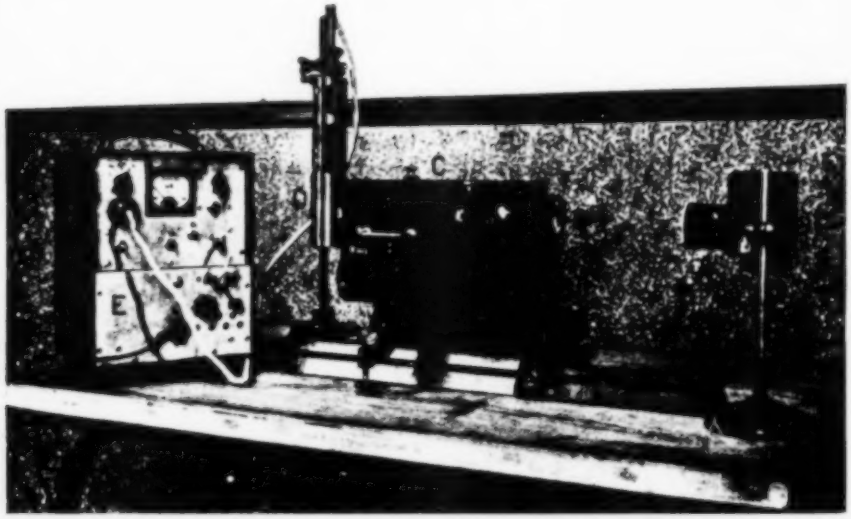


Fig. 2. Montage utilisé pour les mesures. *A* lampe à vapeur de Hg; *B* Condensateur en quartz; *C* Monochromateur; *D* Cellule; *E* Counting rate meter.

tion entrainerait en fait une lenteur gênante dans l'exploration du spectre. De (4) pour $N' = 1 \cdot 10^4$ on tire: $M = 5 \cdot 10^3$. Le rendement quantique d'une 931A étant d'environ 0,1 photoélectrons par photon de 4000 Å* on conclut que l'on peut encore mesurer à 2% près, dans les conditions exposées, un flux de quelque $5 \cdot 10^4$ photons à la seconde. Dans le même cas l'examen des possibilités de l'emploi d'un galvanomètre ou de circuits équivalants pour la mesure de courant anodique du photomoltiplicateur porte d'ailleurs à conclure à une sensibilité de quelques fois inférieure.

* Cette valeur peut être aisément déduite des données que la R.C.A. fournit pour une cellule normale avec cathode du type S4 (comme celle de la 931A); par exemple la 934, qui a une sensibilité de 0,03 A/W. On tire de suite pour le rendement quantique: $\frac{3\cdot10^{-4}}{2\cdot10^{12}}\,\frac{\text{Coul/sec}}{\text{quanta/sec}} = 0{,}1\,\frac{\text{electrons}}{\text{photon de 4000 Å}}$

4. Description de l'appareillage realisé

L'apparaillage réalisé est representé par la Fig. 2. En bref: un photomultiplicateur 931 A, enfermé dans une boite métallique *D* munie d'une fente pour l'entrée de la lumière, est suivi par un préamplificateur avec discriminateur d'amplitude, logé dans la même boite. Le gain est à peu près de 100 et la constante de temps de 11 μsec. La sortie est réalisée à l'aide d'un "cathode follower" adaptatantâ l'impédance du circuit. Un cable blindé conduit les impulsions amplifiées à un "counting rate meter" qui est logé dans la grosse boite *E* visible dans la Fig. 2 qui contient aussi les alimentateurs. Une stabilisation suffisante du gain est obtenue au moyen du système suggéré par PRINGSHEIM [8]. La constante de temps du "counting rate meter" est variable, au moyen d'un commutateur, entre 10^{-1} et 10 sec environ. Le courant dû aux impulsions est lu sur un instrument de 30 μAmp situé comme le montre la Fig. 2. La Fig. 3 reproduit le schéma de principe de l'appareillage. On voit que le counting rate meter se compose essentiellement de trois étages d'amplification et dérivation, destinés à égaliser entr'elles, autant que possible, les impulsions et d'un étage constitué par un voltmètre à lampe une pentode qui charge, à courant constant, un condensateur shunté par une résistance en série avec l'instrument indicateur.

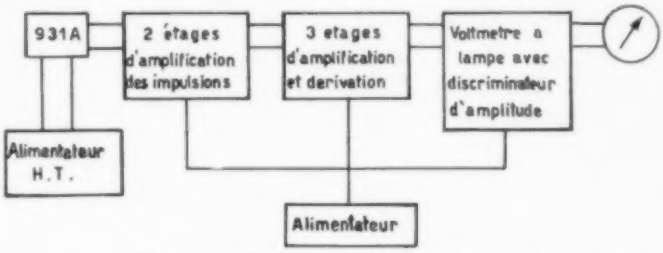


Fig. 3. Schéma de principe de l'appareil.

La Fig. 4 donne le schéma détaillé de cet étage, qui explique aussi son fonctionnement comme discriminateur d'amplitude. Comme on voit clairement, cela est obtenu simplement en réglant la polarisation de la 6SJ7 à l'aide du potentiomètre de 10 kΩ de façon que la tension sur la grille soit suffisamment négative pour empêcher les électrons d'atteindre l'anode en absence de signaux lumineux sur la 931 A (c'est-à-dire en présence des seules impulsions du bruit de fond). Cela naturellement a pour effet que lorsque un signal parvient à la grille pilote le potentiel est élevé au dessus du potentiel d'interdiction et le courant passe. Comme on l'a vu dans le paragraphe (3), les impulsions dues à la lumière que l'on veut déceler ont certainement une amplitude suffisante pour cela.

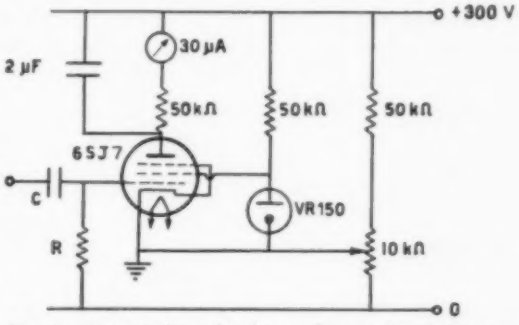


Fig. 4. Circuit du voltmétre a lampe discriminateur d'amplitude.

Des schémas beaucoup plus compliqués peuvent, comme l'on sait, être réalisés dans le même but; mais celui de la Fig. 4 s'est toutefois montré satisfaisant.

Il reste à remarquer que la constante de temps du circuit d'entrée $R - C$ doit être assez courte pour que le condensateur puisse se décharger pendant l'intervalle qui en moyenne se passe entre l'arrivée de deux impulsions du signal.

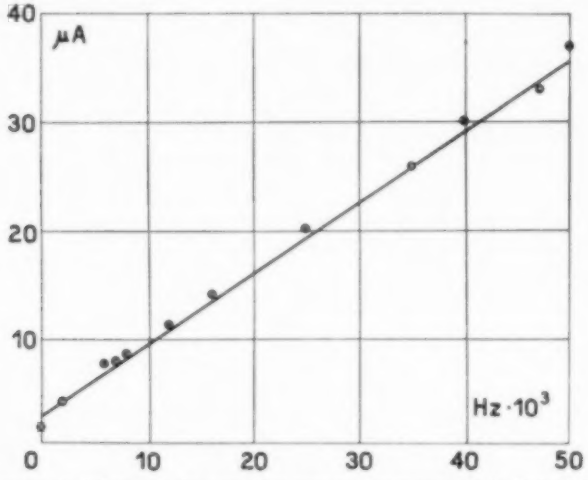


Fig. 5. Etalonnage de fréquence du counting rate meter montrant la linèarité de la reponse.

L'encombrement de l'appareil est assez réduit comme on voit très clairement dans les figures. Il est évident qu'il est essentiel, afin de pouvoir utiliser l'appareil pour des mesures quantitatives rapides et précises, que l'indication de l'instrument soit en relation linéaire avec le flux lumineux qui tombe sur le phototube. Il est

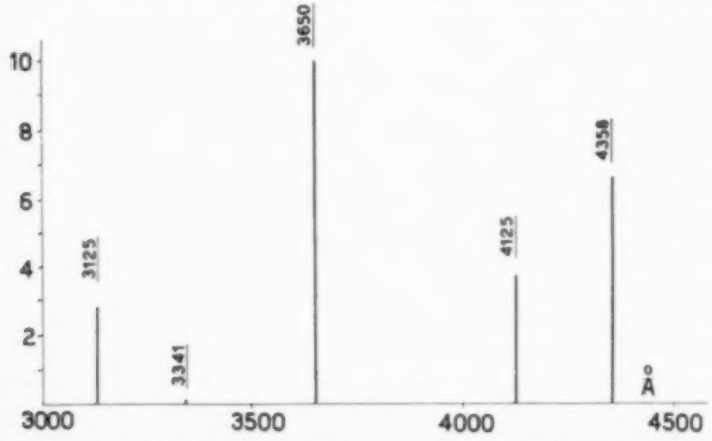


Fig. 6. Enregistrement du spectre d'une lampe à vapeur de Hg (1 atm.).

nécessaire donc de s'assurer que soit la reponse de celui-ci, soit celle du "counting rate meter" joissent de cette propriété. A l'égard du photomultiplicateur les expériences de Engstrom [2] assurent que la condition est remplie dans une vaste gamme de valeurs du flux. Quant à la partie électronique, elle a été calibrée au

moyen d'un générateur d'impulsions à fréquence connue en obtenant la courbe reproduite en Fig. 5 qui se montre être linéaire avec une approximation de quelques %. En confirmation de ceci on a procédé à une vérification globale du complexe en diminuant, dans une mesure connue, un flux lumineux au moyen d'un atténuateur de lumière à secteur tournant. L'expérience a confirmé que la linéarité globale est comprise entre quelques pourcents.

On a également enregistré le spectre d'une lampe à vapeur de mercure Osram à pression moyenne (à peu près une atmosphère): Fig. 6 La reproductibilité des résultats est de quelques %, comparable donc à celle de la méthode photographique.

Rappelons enfin les intéressants résultats exposés par PH. TRAYNARD [8]. Les très beaux résultats de l'auteur francais et de ses collaborateurs suédois, dus à la sensibilité et à la précision des leurs circuits, ont été atteints au moyen de la technique des amplificateurs D.C. — Or, comme on l'a fait remarquer, il s'agit de circuits assez délicats surtout lorsqu'on désire des hauts gains; en outre, on a fait largement usage de batteries, peu commodes dans la pratique. Au contraire, rien de tout cela n'est nécessaire dans le circuit à impulsions. La précision moins grande des résultats exposés est due, comme on a déjà dit, au fait qu'on n'a pas eu l'intention de la pousser au maximum vu le but du travail, mais on doit bien comprendre qu'en modifiant convenablement les details des appareils la même précision doit être realisable avec les "counting rate meters" beaucoup plus pratiques.

VOL. 5 52/53

Résumé

On développe un calcul approché de la distribution des impulsions du bruit de fond d'un photomultiplicateur, qui permet de prévoir la possibilité d'en éliminer la majeure partie en faisant travailler le tube en régime de compteur de photons et en faisant précéder les circuits de numérotage par un discriminateur d'amplitude. On montre que cette voie doit présenter beaucoup d'avantages vis-à-vis d'une amplification normale à couplage direct. On décrit l'appareillage réalisé qui comprend un photomultiplicateur suivi par un "counting rate meter". Avec ce montage, simple et pratique, on a enregistré le spectre d'une lampe à vapeur de Hg avec une bonne fidélité et une vitesse remarquable d'exploration.

Reference

[1] ZWORYKIN, V. K. et RAMBERG, E. G.; Photoelectricity and Its Applications, J. Wiley & Sons, New York 1949. [2] ENGSTROM, R. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1947 **37** 420. [3] ZWORYKIN, V. K., MORTON, G. A. and MALTER, L.; Proc. Inst. Radio Eng. 1936 **24** 351. [4] MARSHALL, F. H., COLTMANN, J. W. and BENNET, A. I.; Rev. Sci. Instrum. 1948 **19** 744. [5] AGENO, M., CHIOZZOTTI, M. and QUERZOLI, R.; Nuovo Cimento 1949 **6** 221. [6] DRIGO, A.; Nuovo Cimento 1950 **7** 267. [7] Voir: MARKUS and ZELUFF; Handbook of Industrial Electronic Circuits. McGraw-Hill, New York 1947. [8] TRAYNARD, PH.; Rev. Métallurgie 1950 **47** 409.

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 378 to 387. Pergamon Press Ltd., London

Effect of variation of circuit parameters on the excitation of spectra by capacitor discharges

CHARLES H. CORLISS

National Bureau of Standards, Washington, D.C.

(Received 5 June 1952)

Summary—The spectra produced by low voltage capacitor discharges between iron electrodes have been observed for various values of capacitance, inductance, and resistance in the circuit. Relative intensities of Fe I and Fe II lines from oscillating, critically damped, and overdamped discharges were measured. No single variable was found on which the excitation was solely dependent. Although the inductance exerts the controlling influence on the excitation when the capacitance is small, the effect of resistance predominates when capacitance is large. There is a strong dependence of the excitation on the peak current, but this correlation is also dependent on the capacitance.

The differential equations of the *RLC* circuit are solved for peak current, the time at which it occurs and its dependence on the resistance. These solutions show that the critically damped discharge has the shortest duration and that both the maximum value of current and the interval after which it occurs diminish as the resistance is increased. A graphical method of calculating the peak current is presented.

VOL
5
1952/

I. Introduction

One of the earliest and most widely employed methods of exciting spectra has been the discharge of a capacitor across a gap between electrodes of the material to be studied. Such a discharge tends to excite the spectra of ionized atoms more strongly relative to the spectra of neutral atoms than does an electric arc and the degree of excitation depends to some extent on the capacitance, inductance and resistance in the discharge circuit. Studies of the effect of all three of these parameters on the intensity and degree of excitation of the spectra from metallic electrodes should be of assistance to spectrochemists in the choice of operating conditions for use with the versatile source units now available.

Some investigations have been made which show the change of intensity with one variable. CRAGGS and MEEK [1] studied the radiation from hydrogen and argon between tungsten electrodes during a spark discharge. They found that the peak intensity of the gas lines varied linearly with the gas pressure and, in the case of argon, with the peak current. The intensity from hydrogen increased less rapidly at large values of peak current. BRAUDO, CRAGGS and WILLIAMS [2] investigated the temperature of different capacitor discharges. Since no equilibrium temperature was found, it was impossible to correlate temperature with the circuit parameters. The work of DIEKE [3] and of VAN CALKER and TACKE [4] and earlier investigators has shown that in a capacitor discharge the air lines are excited first, followed quickly by spark lines and then arc lines of the electrode material. It has been shown that the relative intensity of the radiation from these three different periods is affected by the magnitude and damping of the current flowing. BRUCELLE [5] studied the relative intensities of iron lines as a function of power in a 10 kv spark for capacitances between 0·003 and 0·01 μf and found that increased capacitance favored the lines of higher energy.

The high voltage spark generators which have been in use in spectrochemical laboratories for many years have consisted of a capacitor of the order of 0·01 μf charged up to about 20 or 30 kv and discharged through an inductor. Resistance is not introduced into the discharge circuit to any significant extent because the rather high resistance necessary to affect the character of the discharge when the capacitance is small greatly reduces the spectral intensity. Instead, the degree of excitation is controlled by variation of the inductance and all of the discharges are oscillatory.

In 1943 HASLER and DIETERT [6] described a new spectroscopic source unit, the "Multisource", in which capacitors of the order of 10 μf are charged up to 1000 v and discharged through inductors and resistors. At the high values of capacitance, critical damping was obtained with much lower resistance so that the degree of excitation could be altered by changing the resistance without seriously impairing the efficiency of radiation production at the electrodes. Both oscillatory and overdamped discharges could therefore be attained. These investigators observed the ratios of Al I, Al II and Al III lines in discharges between a graphite cathode and aluminium disk anode. The highest excitation occurred in the neighbourhood of critically damped and oscillating discharges while the lower current overdamped discharges were more arc-like. SINCLAIR [7] excited the spectra of zinc alloys with a source of this type and found that the intensity ratio of a spark line to an arc line was a function of the peak current, although separate but parallel curves were obtained for each value of capacitance.

VOL. 5 52/53

The present paper is introduced by a discussion of the equations which describe the flow of current from a modern low voltage unit in which all three parameters can be varied over wide ranges. This information is then correlated with the experimentally observed variations of intensity and intensity ratios in the discharge between iron electrodes.

II. Mathematics of transient discharges of capacitors

The mathematical description of transient discharges of capacitors has been derived in many texts since the original exposition by Sir WILLIAM THOMSON [8] but the equations of particular interest in the study of spectroscopic sources are not usually presented. The spectroscopist may be interested, for example, in the maximum value of current, the time at which it flows and its dependence on the resistance of the circuit. Since the introduction of over-damped discharges in spectroscopic sources, he is no longer satisfied with expressions in which the resistance is neglected. Moreover, corrections have to be introduced because the damping is not exponential in open sparks. The equations describing these factors are presented below.

The symbols not elsewhere defined in this discussion have the following meaning.

C = capacitance
L = inductance
R = resistance
Q = charge on the capacitor
t = time from beginning of discharge
i = current at time t
V = voltage at $t = 0$
e = base of natural logarithms (2·718)
ln = natural logarithm.

When a charged capacitor is discharged through a resistor and inductor the sum of the voltages in the circuit is given by the following differential equation.

$$L\frac{di}{dt}+Ri+\frac{Q}{C}=0. \tag{1}$$

The general solution of this equation for the current in the circuit as a function of time is

$$i=-\frac{V}{A}\left(e^{-\frac{R-A}{2L}t}-e^{-\frac{R+A}{2L}t}\right) \tag{2}$$

where $A=\sqrt{R^2-\frac{4L}{C}}$.

The flow of current can be of three types: overdamped, critically damped and oscillatory.

1. Overdamped discharge

When $R^2>\frac{4L}{C}$ (*i.e.* with high capacitance or resistance, or low inductance), A is real and the current can be calculated from eq. (2). The time at which the discharge current reaches its maximum value can be calculated by putting the derivative of the current equal to zero and solving for t.

$$\frac{di}{dt}=0=-\frac{V}{A}\left(-\frac{R-A}{2L}e^{-\frac{R-A}{2L}t}+\frac{R+A}{2L}e^{-\frac{R+A}{2L}t}\right).$$

Solving for t we find

$$t=\frac{L}{A}\ln\frac{R+A}{R-A}. \tag{3}$$

Substituting (3) in (2), the peak current is found to be

$$i_{\max}=-\frac{V}{A}\left(e^{-\frac{R-A}{2A}\ln\frac{R+A}{R-A}}-e^{-\frac{R+A}{2A}\ln\frac{R+A}{R-A}}\right). \tag{4}$$

An interesting special case of eq. (4) occurs when $R^2\gg\frac{4L}{C}$

$$i_{\max}=-\frac{V}{R}. \tag{5}$$

This means that the current reaches its maximum value before the capacitor voltage has diminished appreciably and that the current approximately obeys OHM'S law for a while.

When A is real, the current may also be written in terms of the hyperbolic sine

$$i=-\frac{2V}{A}e^{-\frac{R}{2L}t}\sinh\frac{A}{2L}t. \tag{6}$$

2. Critically damped discharge

When $R^2=\frac{4L}{C}$, $A=0$ and eq. (2) becomes indeterminate. However, the indeterminate factors can be evaluated by differentiation and a useful expression for the current in this case is obtained,

$$i=-t\frac{V}{L}e^{-\frac{R}{2L}t}. \tag{7}$$

This current reaches its peak value when

$$\frac{di}{dt}=0=-\frac{V}{L}\left(1-\frac{R}{2L}t\right)e^{-\frac{R}{2L}t}.$$

VOL 5 1952

Solving for t, we find

$$t = \frac{2L}{R}. \tag{8}$$

Substituting (8) in (7) we find the peak current to be

$$i_{max} = -\frac{2V}{eR}. \tag{9}$$

3. Oscillating discharge

Oscillating discharges occur when $R^2 < \frac{4L}{C}$. This case is important in high voltage sparks, operating at voltages from 10 to 30 kv, which are ordinarily employed in spectrochemical analysis. Because of the high voltage, C is usually small and the intensity of the spark would be greatly reduced if R were not kept small.

In this case A is an imaginary number so that eq. (2) reduces to the following real form.

$$i = -\frac{2V}{B} e^{-\frac{R}{2L}t} \sin \frac{B}{2L} t \tag{10}$$

where $B = \sqrt{\frac{4L}{C} - R^2}$.

This equation represents a current oscillating with a frequency of

$$\omega = \frac{B}{2L} \text{ radians/sec} \tag{11}$$

and with an amplitude continuously descreasing by a factor $e^{-\frac{R}{2L}t}$ called the damping factor. The similarity to between eq. (6) and (10) should be noted.

The maximum current of the oscillating discharge occurs during the first half cycle of the oscillations. As in the preceding cases, the exact time at which the current reaches its maximum value can be obtained by setting the derivative of the current equal to zero and solving for t.

$$\left.\begin{aligned} \frac{di}{dt} = 0 = -\frac{V}{BL} \times \\ \times e^{-\frac{R}{2L}t}\left(B \cos \frac{B}{2L} t - R \sin \frac{B}{2L} t\right), \\ t = \frac{2L}{B} \tan^{-1} \frac{B}{R} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Substituting (12) in (10) we find the maximum value of current

$$\left.\begin{aligned} i_{max} = -\frac{2V}{B} e^{-\frac{R}{B}\tan^{-1}\frac{B}{R}} \sin \tan^{-1} \frac{B}{R} \\ = -V \sqrt{\frac{C}{L}} e^{-\frac{R}{B}\tan^{-1}\frac{B}{R}} \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

An important special case of this equation occurs when R is negligible. Then eq. (13) reduces to

$$i_{max} = -\frac{2V}{B} = V \sqrt{\frac{C}{L}}. \tag{14}$$

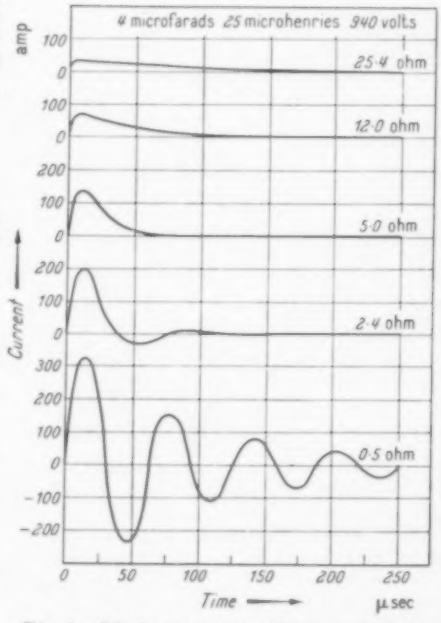


Fig. 1. Discharge current from a capacitor for several values of damping resistance.

This is the often-quoted expression for the peak current of an oscillating discharge with negligible ohmic resistance in the circuit.

The frequency of the oscillating current is obtained from eq. (11).

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{B}{4\pi L} = \frac{1}{4\pi L}\sqrt{\frac{4L}{C} - R^2} \text{ cycles/sec}. \qquad (15)$$

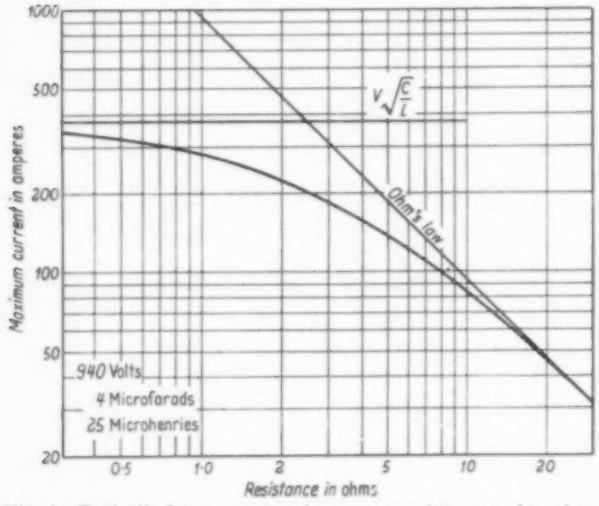


Fig. 2. Peak discharge current from a capacitor as a function of damping resistance.

When R becomes negligible this expression for frequency reduces to

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}. \qquad (16)$$

When R increases, the frequency diminishes and reaches zero when $R^2 = \frac{4L}{C}$ (critical damping).

The three types of discharges are illustrated on a uniform scale of current and time in Fig. 1. The uppermost curve, calculated from eq. (2), illustrates a heavily overdamped discharge in which the current quickly attains its peak value (given approximately by OHM's law) and then slowly diminishes. The current in the next is damped with less resistance and decreases faster. The central curve, which illustrates critical damping, employs the least resistance necessary to prevent any oscillation. This discharge dies out sooner than any of the others. As resistance is further reduced the lower two curves of oscillating current, calculated from eq. (10), are obtained. Observe that the more heavily damped curve is of slightly lower frequency on accordance with eq. (15) and that the peak of each current loop does not lie midway between the nodes until the damping is considerably reduced. Considering the five curves as a group, it is seen that both the maximum value of current and the time at which it occurs diminish as R is increased.

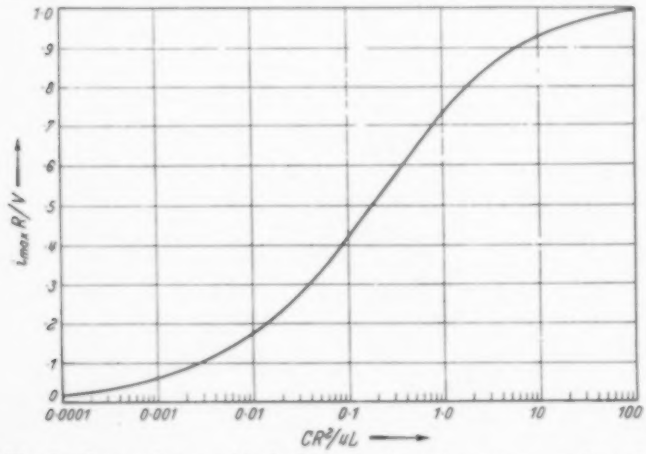


Fig. 3. Curve for graphical determination of maximum value of discharge current from given values of C, R, L and V in the region of critical damping.

Fig. 2 shows the maximum value of current as a function of resistance when the remaining parameters are the same as in Fig. 1. At small values of R the current approaches the value given by eq. (14) and at large values it is asymptotic to the line representing OHM's law. Between these limits the curve passes through the interesting region of critical damping.

Fig. 3, obtained from eqs. (4), (9) and (13), illustrates a graphical method of calculating maximum current for any values of C, R, L and V. Critical damping is represented by unity on the abscissa. The ordinate represents the ratio of the maximum iR drop across the damping resistance to the initial voltage on the capacitor. When the value of the abscissa is less than 0·0001, eq. (14) can be used to calculate peak current, and when it is more than 100 eq. (5) is applicable.

III. Resistance of an underdamped circuit

The equations in section II imply that R is a constant Actually, in an oscillatory circuit containing. spark gaps, and where $R \ll \frac{4L}{C}$ the total resistance is composed of three terms.

$$R = R_0 + R_r + R_s.$$

R_0 is the ohmic resistance of the circuit, R_r is the resistance corresponding to $r.f.$ radiation losses and R_s is the resistance of the spark gaps. R_0 is constant at any given frequency but increases as the square root of the frequency (skin effect). R_r is proportional to the squares of the current and frequency but is probably negligible in these circuits. R_s is very large before the discharge occurs, drops to a very low value as the current reaches its peak and then increases with each wave in the oscillation so that the damping is more nearly linear than logarithmic [9]. This has been verified by oscilloscopic observations [10]. Since R is not equal to R_0 when R_0 is small, it is necessary to determine R when the current is only slightly damped.

The ratio of the amplitude of successive half waves in opposite directions is called the decrement of the oscillation [11]. From eq. (10) we find this ratio to be

$$D = e^{-\frac{R}{2L} \cdot \frac{1}{2f}} \tag{17}$$

where $\frac{1}{2f}$ is the duration of one half wave. Solving for R

$$R = -4Lf \ln D$$

and inserting the value of f from eq. (16)

$$R = -\frac{2}{\pi}\sqrt{\frac{L}{C}} \ln D. \tag{18}$$

Since the actual damping is more nearly linear than logarithmic there is no constant decrement which can be specified as characteristic of the circuit but a value can be calculated for any particular half cycle. When the damping is linear the damping factor in eq. (10) can be expressed as $\left(1 - \frac{ft}{N}\right)$ and the decrement during the first half cycle is

$$D = 1 - \frac{1}{2N} \tag{19}$$

where N is the total number of loops in the current wave. The resistance during the first half cycle of such a discharge is then approximately

$$R = -\frac{2}{\pi}\sqrt{\frac{L}{C}}\ln\left(1-\frac{1}{2N}\right). \tag{20}$$

In discussing underdamped circuits containing spark gaps, eq. (20) gives a better approximation of the effective resistance than R_0.

IV. Experimental observations

In the light of the foregoing discussion some observations were made on iron spectra produced by a Multisource unit [6] in an effort to describe the effect of the discharge

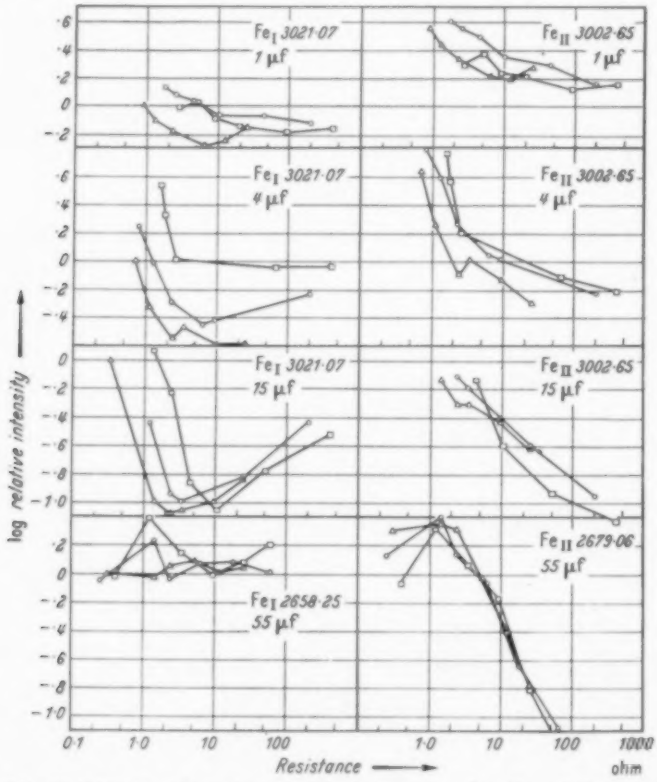


Fig. 4. Log relative intensity of arc lines and spark lines as a function of the damping resistance. △, 25 μh; ○, 100 μh; □, 400 μh.

circuit variables on the intensity and degree of excitation of the spectra. Observations were made with capacitances of 1, 4, 15, and 55 μf and inductances of 25, 100, and 400 μh. At each of the twelve possible combinations of C and L. the resistance was varied over the available range. In most cases the range over which intensity measurements were made included both oscillatory and critically damped discharges.

The small values of resistance corresponding to the highly oscillatory discharges were calculated from eq. (20); the larger values are the ohmic resistance.

The capacitors were charged to 940 v and discharged 60 times per second between 5·6 mm diameter steel rods tipped with freshly ground 150° cones. The gap spacing between the rods was set at 3 mm. Six exposures through a stepped sector were

Table 1

Wavelength (Å)	*Transition* [12], [13]	*Excitation potential in volts*
Fe II 2658·25	$b\ ^2F_{3\frac{1}{2}} - y\ ^2F^0_{3\frac{1}{2}}$	16·4
Fe I 2679·06	$a\ ^5F_5 - w\ ^5F^0_5$	5·5
Fe II 3002·65	$a\ ^4P_{1\frac{1}{2}} - z\ ^4P^0_{2\frac{1}{2}}$	13·7
Fe I 3021·07	$a\ ^5D_3 - y\ ^5D^0_3$	4·1

made on each plate. Each plate represented fixed values of C and L and the whole range of R. Twelve plates thus sufficed to survey the range of the source unit.

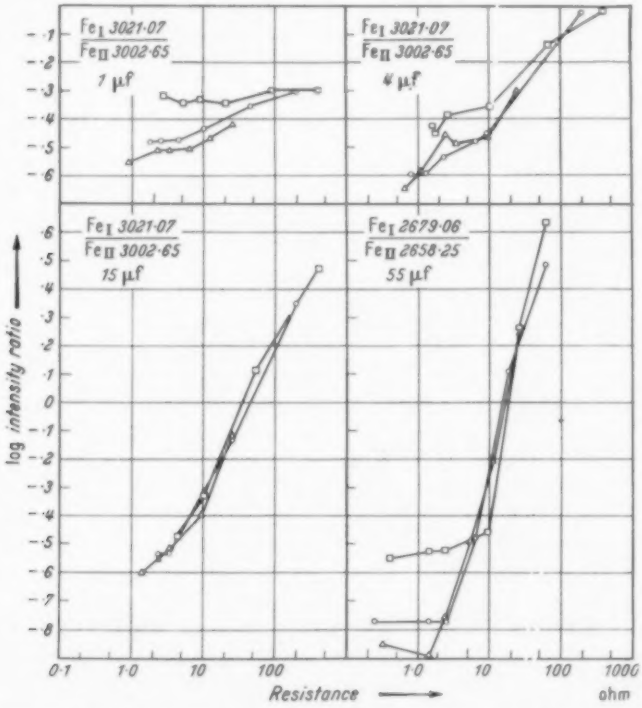


Fig. 5. Log intensity ratio of an arc and a spark line as a function of the damping resistance. △, 25 μh; ○, 100 μh; □, 400 μh.

Measurements were made on the intensities of convenient arc and spark lines listed in Table 1. The plates were calibrated from the stepped sector exposures and the relative intensities and intensity ratios read from the calibration curves.

The observations are presented in graphical form in Figs. 4, 5, and 6. In Fig. 4 the logarithm of the relative intensity of an arc line and a spark line is plotted versus

resistance. All measurements at a single value of capacitance were made relative to the intensity of the arc line at the lowest value of inductance and resistance. Fig. 5 shows the dependence of the intensity ratio of an arc and a spark line on the resistance. In Fig. 6 this intensity ratio is plotted versus the maximum current of the discharge producing the lines. This current is calculated from the circuit constants, with the aid of Fig. 3.

V. Discussion

Several interesting phenomena are exhibited in Fig. 4. The intensity of the arc lines tends to reach a minimum in the neighbourhood of critical damping resistance. This can be seen by comparing Fig. 4 with Table 2.

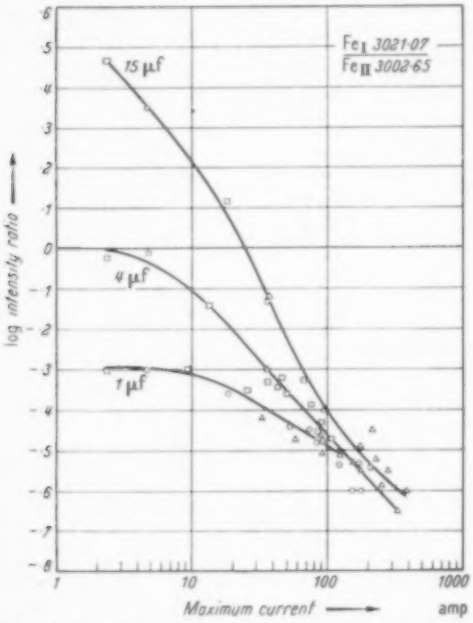


Fig. 6. Log intensity ratio of an arc and a spark line as a function of the peak current of the discharge. △, 25 μh; ○, 100 μh; □, 400 μh.

At critical damping, the duration of the current is at a minimum, as was shown in Fig. 1. The intensity minimum does not appear with 55 μf, probably because of the violent attack on, and pronounced melting of, the electrode tips. The spark line intensity, on the other hand, tends to diminish as the damping is increased; the more rapidly at the higher values of capacitance.

The degree of excitation present in a spectroscopic source is usually judged from the intensity ratio of arc lines to spark lines. Fig. 5 shows the variation of

Table 2. Calculated value of resistance in ohms at which critical damping occurs

C \ L	25 μh	100 μh	400 μh
1 μf	10·0	20·0	40·0
4 μf	5·0	10·0	20·0
15 μf	2·58	5·16	10·32
55 μf	1·35	2·70	5·40

this ratio for lines with excitation potentials differing by about 10 electron volts. It is apparent that the ratio increases with the damping at all values of capacitance but that the change is particularly large at higher values of capacitance. At 55 μf a tenfold increase of resistance changes the intensity ratio by a factor of eight. Moreover, at the larger values of capacitance the inductance has little influence on the excitation. The departure from this generalization with small damping at 55 μf may be caused by melting of the electrode tips. At low values of capacitance the degree of excitation is somewhat dependent on the inductance. This is in accord with experience on high voltage spark generators. In those instruments capacitance is of the order of 0·01 μf and the inductance is known to exert a marked effect on the excitation [14]. HASLER and DIETERT [6] have observed this increase of arc

line to spark line ratio in the spectra of discharges between an aluminium surface and a graphite rod.

SINCLAIR [7] and ENNS and WOLFE [15] have suggested that the degree of excitation is dependent on the peak current of the discharge. In Fig. 6 the data on the line pair, Fe I 3021·07/Fe II 3002·65, are replotted versus the peak current. At large values of peak current there seems to be a fair correlation between the intensity ratio and the peak current, independent of individual values of the circuit constants, but at low values of current there is a marked dependence on capacitance. It would be interesting to see if the curve of Fig. 6 could be extended into the region of higher maximum currents which can be attained with high voltage sparks.

The suggestions made by BOURDON F. SCRIBNER during the course of this work are gratefully acknowledged.

References

[1] CRAGGS, J. D. and MEEK, J. M.; Proc. roy. Soc. (London) 1946 A **186** 241–60. [2] BRANDO, C. J., CRAGGS, J. D. and WILLIAMS, G. C.; Spectrochim. Acta 1949 **3** 546–59. [3] DIEKE, G. H.; Symposium on spectroscopic light sources. Pp. 37–59, Amer. Soc. for Testing Materials, Phila. (1948). [4] CALKER, J. VAN and TACKE, E.; Z. Naturforsch. 1949 **4a** 573–5. [5] BRUCELLE, G.; Congres du Groupement pour l'Avancement des Methods d'Analyse Spectrographique des Produits Metallurgiques. (Paris) 1949 **11** 29–40. [6] HASLER, M. F. and DIETERT, H. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1943 **33** 218–28. [7] SINCLAIR, D. A.; J. Opt. Soc. Amer. 1949 **39** 958–66. [8] THOMSON, W.; Phil. Mag. 1853 **5** 393–405. [9] ABBOTT, R. B.; Phys. Rev. 1921 **17** 482–92. [10] ENNS, J. H. and WOLFE, R. A.; Symposium on Spectroscopic Light Sources. Pp. 12–36, Amer. Soc. for Testing Materials, Phila. (1948). [11] STEINMETZ, C. P.; Transient Electric Phenomena and Oscillations. McGraw-Hill Book Co., N. Y. (1920). [12] DOBBIE, J. C.; Annals of the Solar Physics Observatory, Cambridge, Vol. V, Part I, Cambridge Univ. Press (1938). [13] RUSSELL, H. N. and MOORE, C. E.; Trans. Amer. phil. Soc. 1944 **34** 111–179. [14] SCRIBNER, B. F.; J. Res. Nat. Bur. Stand. 1942 **28** 165–90. [15] ENNS, J. H. and WOLFE, R. A.; J. Opt. Soc. Amer. 1949 **39** 298–304.

VOL. 5 52/53

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 388 to 396. Pergamon Press Ltd., London

Spectrochemical analysis of copper and bronze by the copper oxide spark technique

M. VAN DOORSELAER, J. KRUSE and J. GILLIS

(Received July 1952)

Summary—Some variables in the copper-oxide spark technique are studied. A cavity of 4·5 mm diameter and 3 mm depth is drilled in 6 mm graphite electrodes and entirely filled by 60 mg of oxides. A high inductance, 0·8 mH, *i.e.* higher than was used so far in this spark technique, was found to produce a steady and arc-like spark, the intensity of which decreases slowly and almost linearly, as a consequence of the regular ejection of the oxide powder out of the electrode. Capacitors up to 0·0166 μF were added to the *Feussner* spark apparatus by means of which the spectral intensity and the sensitivity of detection of the minor constituents was considerably increased. Suggestions are given for the choice of line pairs. Working curves are drawn for analysing 10 minor constituents down to 0·01% in copper and bronze, using a small dispersion spectrograph. This method is particularly suited to analyse archeological bronzes when samples of about 50 mg can be taken.

Introduction

In the spectrochemical analysis of copper and copper alloys samples are very often converted into oxides, which can be placed in a hollowed carbon or graphite electrode. Formerly, the common D.C. arc technique was mostly used to cause the oxide powder to emit spectra [1]. This source produces very sensitive emission spectra, which are, however, less reproducible owing to high electrode temperatures and ensuing distillation effects. In recent years the copper-oxide spark technique has been introduced in spectrochemical analysis with a resultant increase in reproducibility. MILBOURN and HARTLEY [2] found that the D.C. arc technique can succesfully be replaced by the spark technique described by them. Results obtained by this technique were easier to reproduce and the sensitivity was comparable with that of an arc discharge.

In the present paper we describe a method for the spectrochemical analysis of minor constituents in archeological bronzes, using the copper-oxide spark technique. Formerly these bronzes were analyzed according to the classical chemical methods [3], [4], which not only are difficult to carry out, but require large amounts of the sample. With the former method it was impossible to analyse numerous small objects without damaging the bronze or consuming it completely. Since spectrographic methods were developed, several authors have been working out means to analyse spectrochemically archeological bronzes [5], [6] mostly using metallic electrodes. Recently a solution method was elaborated for this purpose by one of us [7], [8]. This method which can even be used as a micromethod is very useful when a sample of only a few mg is available (minimum amount required: 10 mg). The copper-oxide method, however, requires less control than the solution method, and is preferable when a 100 mg sample can be taken and a spark source can be used. For this purpose an experimental study of the copper-oxide spark technique is undertaken to complete the investigations of MILBOURN and HARTLEY mentioned above. Furthermore, working curves are drawn for analysing minor constituents in copper and bronze.

I. Experimental study of the copper oxide spark technique

1. Spark source

The source used was a *Feussner* Spark Unit (Heraeus) [9]. This low power generator does not produce very sensitive spectra; in most cases these cannot be employed when minor constituents are to be determined down to 0·01 %. The power of the spark, *i.e.* the discharge power, when no losses occur, is equal to the power required to charge the capacitance C to a peak voltage V_0. When charging takes place at every half cycle of the A.C. supply of frequency F, the charge power is computed according to

$$P = CV_0^2F \quad [10].$$

The Heraeus Spark Unit ($C = 0{\cdot}003 \times 10^{-6}$ F; $V_0 = 17000$ V; $F = 50$ cycles) consequently has a maximum power equal to 0·040 KVA; this is 5 to 20 times less than is usual in modern spark apparatus. The power of this spark unit, however, can be increased by adding capacitors. HÖFERT and KECK [11] found that the original capacitance value may be increased up to 0·02 μF. In this case, however, the phase of the synchronous interruptor should be readjusted to keep the discharge in phase with the peak voltage. This can be done by a method described by the authors. The *Feussner* generator which was at our disposal was transformed in this way providing a maximum capacitance of 0·02 μF.

2. Preparation of the oxide samples

Oxide samples, synthetic oxide mixtures as well as oxides of bronzes to analyse, were prepared by evaporating their solutions in diluted nitric acid and heating nitrates to oxides. We found that heating should be done at a definite and constant temperature which should be high enough to dehydrate all salts and decompose them into oxides, and so low as to prevent volatilization of any element. We found the optimum temperature to be 300° C; samples should be heated for at least one hour at this temperature.

VOL. 5 52/53

3. Shape of electrodes

MILBOURN and HARTLEY found that the ejection of the oxide powder occurs too quickly when no inductance is applied in the oscillatory circuit [2]. They used a 0·08 mH inductance which caused the spark to produce a spectral density sensibly constant during a long time, when electrodes drilled to a cavity of 6 mm diameter and 6 mm depth are used. Using this inductance, however, we found a highly disruptive spark involving a too fast and irregular ejection of the powder, even when 6 × 6 mm cavity electrodes are used. As will be shown further, a very regular and steady ejection is obtained when inductance is increased to 0·8 mH. In this way electrodes having a cavity of only 4·5 mm diameter and a 3 mm depth can be sparked for 2 min without becoming empty. Such electrodes contain about 60 mg CuO powder when entirely filled, *i.e.* 1/3·5 of the amount necessary to fill 6 × 6 mm cavity electrodes.

4. Sparking-off curves

The sparking-off curves (density vs. spark time) show clearly that a 0·8 mH inductance is highly preferable to a 0·08 mH one. In Fig. 1 the density of a Cu line, 2882·96 Å, is plotted as measured in the spectra of a 0·08 mH and 0·8 mH spark respectively, in each case using two different capacitances. In the case of a 0·08 mH spark, a rapidly decreasing density is found, due to the disruptive discharge involving rapid ejection of the powder. After one minute of sparking the electrodes are almost empty. When, however, a 0·8 mH spark is applied, a slow and approximately linear emission decrease is obtained; the light intensity after sparking for two minutes is about ½ of the initial value (density decrease is about 0·3).

It is obvious that a 0·8 mH inductance will favourably influence the regularity and reproducibility of the spark light intensity. Moreover, the spectra show less background than in the 0·08 mH spark and are more arc-like with increased sensitivity, as a consequence of the oscillation damping by the high inductance. This too is a favourable condition in analysing minor constituents.

5. Increasing the capacitance

When the capacitance in the oscillatory circuit is increased, a higher current flows through the electrodes resulting in a brighter spectral emission and increased sensitivity. Keeping all other

conditions constant, several exposures of the copper-oxide spark were made using a 0·8 mH inductance and electrodes as described above, with the following capacitances:

0·0033 μF (original capacitance of Heraeus spark unit)
0·0066 μF
0·0100 μF
0·0133 μF
0·0166 μF.

In each exposure a diaphragm as shown in Fig. 2 was gradually moved before the slit, the successive steps at 0, 7·5, 15, 30, 60 and 120 sec. In this manner stepped spectra were obtained

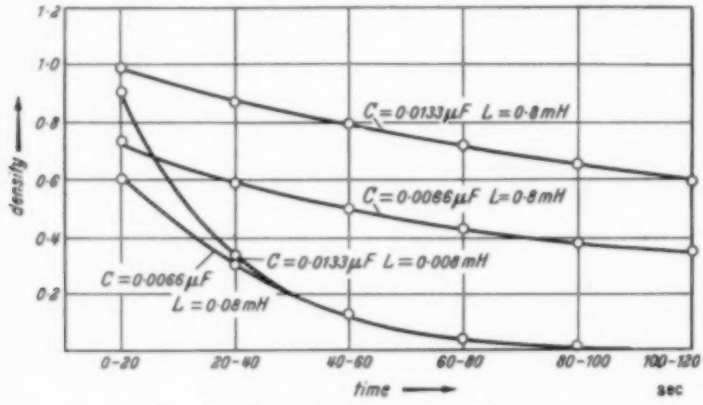


Fig. 1. Density vs. time for Cu 2882·95.

which allow examination of the density increase from a single exposure. Results are shown in Figs. 3, 4, 5, 6 and 7. Densities of 3 Cu lines: 2441·62 (arc line), 2356·63 and 2473·46 (spark lines) are plotted, besides a minor constituent line (Ni 3080·76) and the background at 3080 Å.

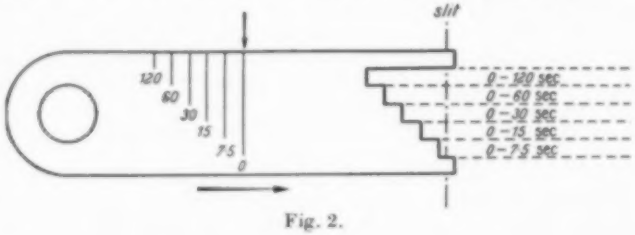


Fig. 2.

These were the results of this investigation:

a) When only the straight part of the H- & D-curve is considered, densities increase in an almost linear proportion to log exposure time. The slope of the curves is smaller than would be obtained if a constant intensity source had been used. This is in agreement with the sparking-off curves, which show that the actual emission brightness decreases slightly when exposure is continued. The rate of density increase further depends on the nature of the lines as is shown by the 3 Cu lines. This effect should be taken into account in the choice of analysis line pairs. Fig. 8 shows the intensity ratios of the Fe line 2488·15 vs. the 3 Cu lines. It is obvious that the line pair Fe 2488·15/Cu 2356·63 is the most suitable for analysis purposes, its ratio being independent of exposure time.

b) As can be expected line densities increase rapidly when capacitors are added to the spark unit. The background, however, increases in a lesser degree, and as a consequence, sensitivity of detection will be improved; *e.g.* from 0·0033 μF to 0·0133 μF density of Ni 3080·76 increases from 0·1 to 0·9 while the background at the same wavelength increases from 0·05 to 0·3 only.

VOL 5 1952/

In this way the density difference between the line and its background becomes greater causing improved sensitivity.

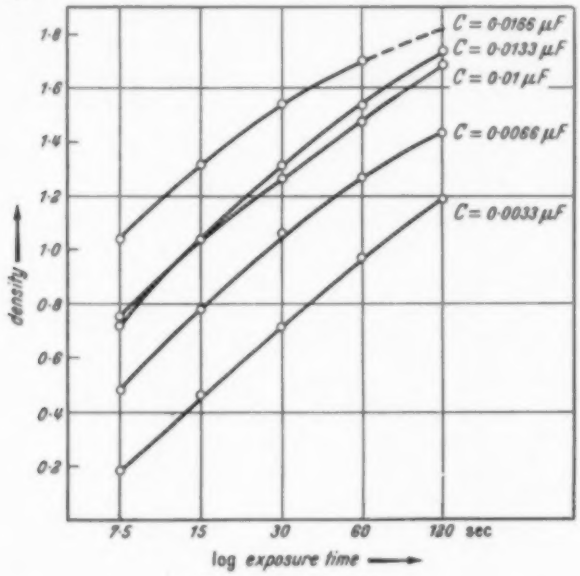


Fig. 3. Cu 2441·62.

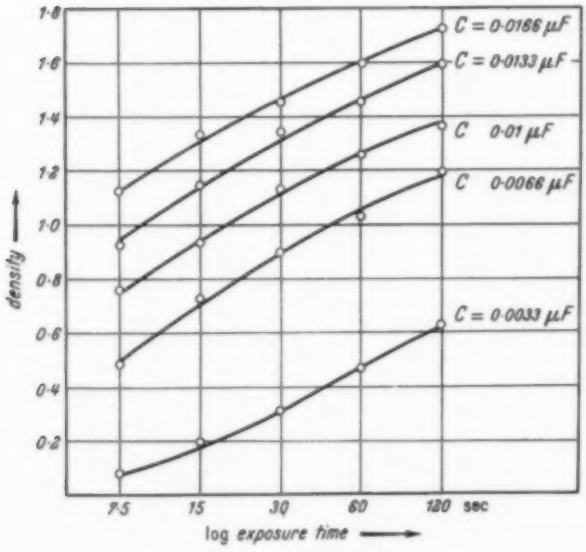


Fig. 4. Cu 2356·63.

Density increase from added capacitance also depends upon line nature. Densities of tl three Cu lines mentioned are plotted versus log capacitance in Fig. 9. Exposure time is 60 se Various slopes of curves are obtained. The lowest slope is shown by the Cu arc line 2441·(

whereas the full spark line 2473·46 shows the greatest slope; the third line 2356·63 whose emission properties lie between those of the two former lines shows an intermediate slope. This relation can be expressed by

$$d \text{ (density)} = a + b \log C \text{ (capacitance)}$$

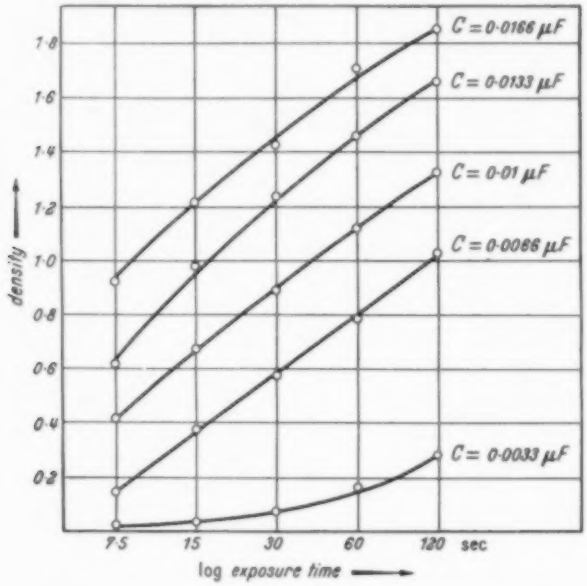


Fig. 5. Cu 2473·46.

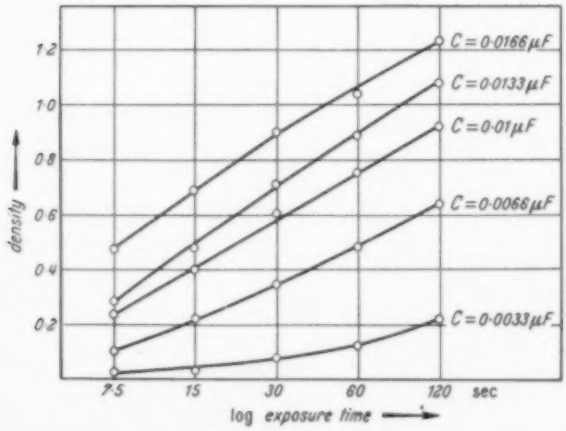


Fig. 6. Ni 3080·76.

where b is determined by the emission properties of the line varying between the extremes "arc line" and "spark line". This factor b might perhaps be considered as a standard to characterise and identify line nature.

This different increase should on the other hand also be considered to influence the choice of analysis line pairs. The intensity ratio of Co 2388·9/Cu 2356·63 which is plotted in Fig. 10

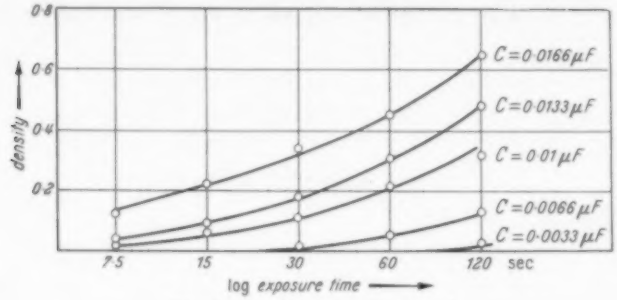


Fig. 7. Background at 3080 Å.

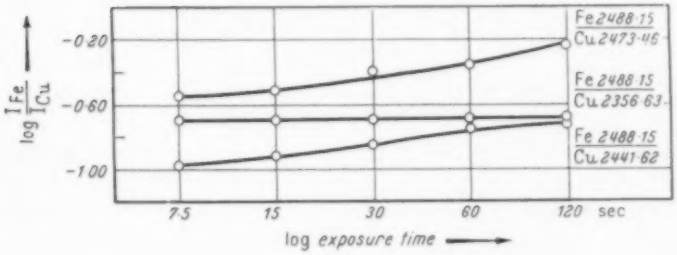


Fig. 8. $C = 0{\cdot}0066\ \mu F$.

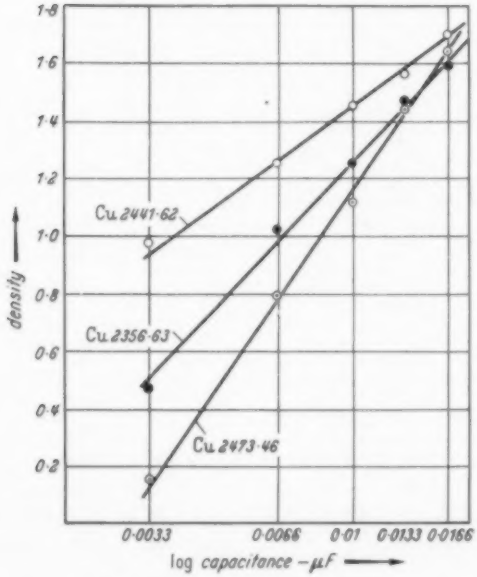


Fig. 9. (time = 60 seconds.)

shows no variation with exposure time when a capacitance smaller than 0·0066 μF is used. A greater capacitance is not suitable and other lines should be chosen when a higher capacitance spark appears preferable for other reasons.

II. Working curves for analysing copper and bronze

Working curves are drawn for the determination of the following minor constituents up to 0·5 %: Sn, Pb, Sb, As, Fe, Co, Ni, Bi, Ag, Zn. These curves were determined on the one hand for copper (curves: •) and on the other hand for bronze alloys containing 95 % Cu with 5 % Sn (curves: ○), and 90 % Cu with 10 % Sn (curves: ⊙) respectively. The curves are shown in Figs. 11, 12, 13 and 14.

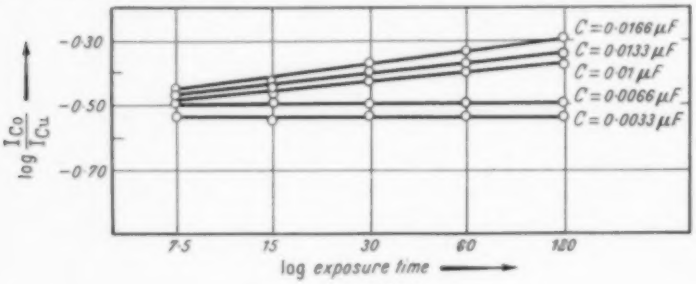


Fig. 10. $\frac{\text{Co } 2388{\cdot}9}{\text{Cu } 2356{\cdot}63}$.

1. Standard mixtures were prepared by dissolving a definite amount of pure Cu in nitric acid and adding definite quantities of chemically analysed solutions containing nitrates of the different minor elements. Sb and Sn, however were added as oxide mixtures with CuO, which were previously prepared by dissolving pure Sn or Sb together with Cu in nitric acid and heating the evaporated salts at 300° C.

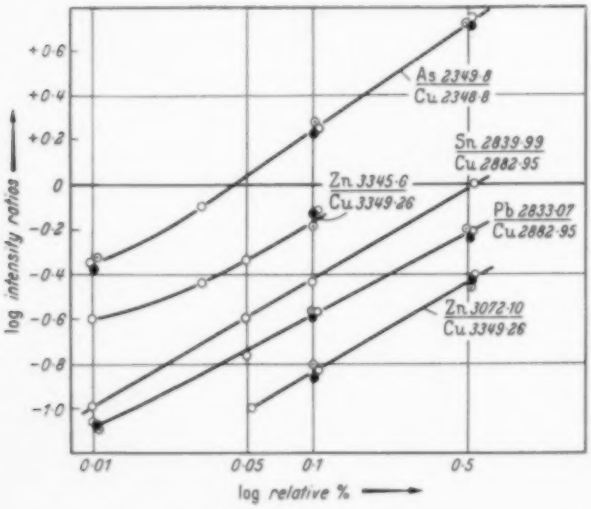


Fig. 11. Working curves.

2. Spectrograph — Exposures were made with a small quartz spectrograph (*Zeiss* Qu 18). Coincidences of spectrum lines are numerous owing to the small dispersion of this spectrograph. All working conditions described below, referring to spark data, electrodes, illumination and choice of line pairs, are the most suitable when this spectrograph is used. A higher dispersion apparatus would allow examination of many more spectrum lines involving a better choice of line pairs and increased reproducibility as is explained above. The slit of the spectrograph was adjusted to 15 μ; Illumination was homogeneous, using a three lens system with an intermediate not diaphragmed image.

3. Spark Unit—The *Feussner* Spark Apparatus (Heraeus) was used in the following conditions:

C,	Capacitance: 0·01 μF	V_0,	Peak Voltage: 17500 V
L,	Inductance: 0·8 mH	R,	Primary Resistance: 44 Ω.
V,	Voltage: 12000 V		

The phase of the synchronous interruptor was delayed by 45°. Exposures of 55 sec were made after presparking for 5 sec.

4. Electrodes and electrode clamp—The electrodes were prepared from "National Graphite Spectroscopic Electrodes" as described above. The upper electrode is a conically shaped graphite rod ($\alpha = 120°$) of the same diameter (6 mm), which is spaced above the lower electrode for 2 mm. The lower electrode is only 6 mm long, its cavity depth being 3 mm. These small electrodes can only be used in combination with an improved electrode clamp shown in Fig. 15.

Very short electrodes can be held by it and they can rapidly be exchanged by turning the lower knob, the whole remaining in the electrode stand. This new holder, moreover, is very practical because the central piece, *i.e.* the actual clamp, can be replaced by other ones, drilled to hold electrodes of other diameters.

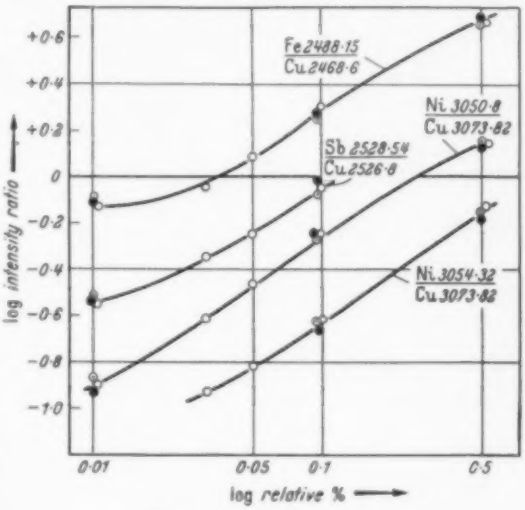


Fig. 12. Working curves.

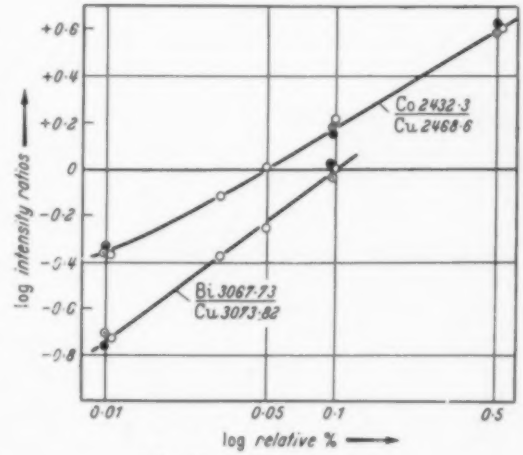


Fig. 13. Working curves.

5. Processing—*Gevaert* Scientia 49 B 58 backed plates were developed in metolhydroquinon developer at 20° C for 2·5 min.

6. Measurements—After drying the plate, line densities were measured with a *Zeiss* "Schnellphotometer". Log intensity ratios were calculated graphically from the calibration curve of the plate, which was obtained by the preliminary curve method [12]. For this purpose an iron spark spectrum was recorded by means of a two step sector placed in front of the slit. No corrections for background were made.

7. Discussion of working curves—Changing the Sn content of the bronze hardly affects the intensity ratios of the other elements vs. copper. The same working curves can thus be used to analyse the minor constituents containing 10% Sn as well as to analyse copper. The Sb 2528·54 line cannot be used when the Co content is higher than 0 1% because of a Co-line coincidence. The same is true for Bi 3067·73 when the Fe-content exceeds 0·1%. In this case Bi 2897·98 can be measured which

is, however, less sensitive. The lower limit of the working curves is at 0·01 %. This is the actual limit of the determination of As and Sb. It would be possible to extend the working curves of the other elements, the lines of which are more sensitive, down to 0·003 % or even lower. In this case, however, corrections for background should be made, at any rate when lines above 2800 Å are measured.

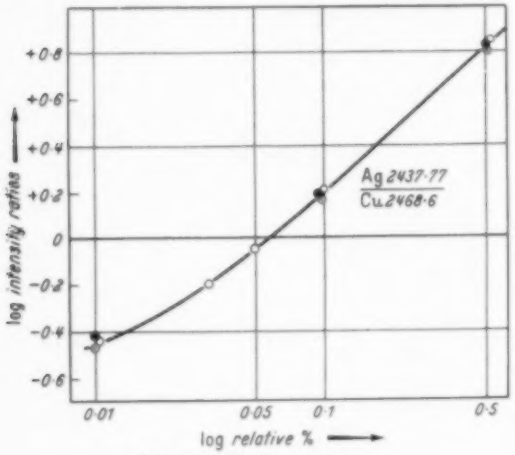
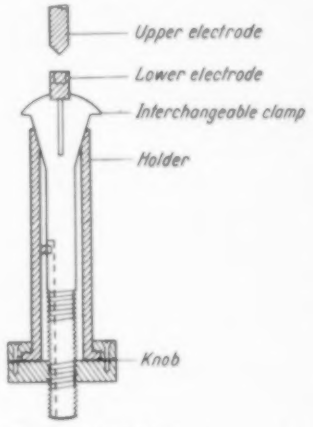


Fig. 14. Working curves.



Improved electrode clamp

Fig. 15.

8. Reproducibility of intensity ratios was calculated according to

$$m = \sqrt{\frac{\Sigma r^2}{n-1}} \text{ [13]},$$

where m means the standard deviation of intensity ratios. Taking into account the slope of the working curves ($\tan \alpha$), the probable error in determining percentages, f, can be deduced from m:

$$f = 100\,(10^{2m\,3\overline{\tan \alpha - 1}}).$$

This relative error lies between 4 % and 7 % for the various line pairs. The Co-line pair, however, gave a 11 % error.

Literature

[1] BRECKPOT, R.; Ann. Soc. Sci. Brux. 1933 **53** 219. [2] MILBOURN, M. and HARTLEY, H. E. R.; Spectrochim. Acta 1948 **3** 320. [3] JACOBSEN, J.; L'âge du bronze en Belgique, partie Chimique, 1904. [4] MONTELIUS, O.; Chronologie der älteren Bronzezeit in Nord-Deutschland und Skandinavien, 1900. [5] WINKLER, J. E. R.; Quantitative spektralanalytische Untersuchungen an Kupferlegierungen zur Analyse vorgeschichtlicher Bronzen. Veröffentl. der Landesanst. für Volkheitk., Halle 1935. [6] OTTO, H.; Spectrochim. Acta 1940 **1** 381. [7] VAN DOORSELAER, M.; Verh. Kon. VI. Acad. voor Wetensch., Lett, en Sch. Kunsten van België 1950 **12** (No. 35). [8] GILLIS, J., EECKHOUT, I. et VAN DOORSELAER, M.; XIIème Congrès du G.A.M.S. Paris, Septembre 1949. [9] FEUSSNER, O.; *Zeiss* Nachr. 1933 (1. Folge) **4** 6–13; Arch. Eisenhüttenwesen 1933 **6** 551. [10] HARRISON, G. R., LORD, R. C. and LOUFBORROW, J. R.; Practical Spectroscopy. Prentice-Hall, New York 1948, p. 194. [11] HÖFERT, H. J. und KECK, P. H.; *Zeiss* Nachr. 1941 (4. Folge) **2** 37–50. [12] CHURCHILL, J. R. Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1944 **16** 654. [13] KAISER, H.; Z. Techn. Phys. 1936 **17** 227.

VOL 5 1952/

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 397 to 408. Pergamon Press Ltd., London

Investigations concerning light sources for spectrum analysis*

III. Electronically controlled, a.c. operated, a.c. interrupted arc source

Á. Bardócz

Hungarian Academy of Sciences, Central Research Institute for Physics, Department for Spectroscopy, Budapest, Hungary.

(Received 2 July 1952)

Summary—An electronically controlled a.c. operated a.c. interrupted arc source is described. The arc circuit is of conventional design. Igniting sparks are produced by the discharge of a condenser previously charged to high voltage through a thyratron tube and the primary of the Tesla transformer. The thyratron grid is controlled by voltage pulses produced by a pulse generator. By means of the multivibrator in the pulse generator the number of igniting pulses per unit of time can be varied within wide limits. Besides, the interrupted arc source is especially suitable, in addition to normal working possibilities, for rotating or porous cup electrode solution analysis, since, by the adjustment of the arcing repetition rate, detrimental warming or boiling of the solution can be avoided.

VOL. 5 52/53

Introduction

There have already been described in the literature ([2], [3], [4], [5], [6], [7], [8]) some ways of producing electronically the high voltage and high frequency igniting currents of interrupted arc sources introduced into practical spectroscopy by Pfeilsticker [1]. In previous articles [9], [10], [11] the author has also described an a.c.-operated, electronically controlled, d.c. interrupted arc source. The good results achieved by this instrument made the author consider its further development, which has resulted in the a.c. interrupted arc source which will be described. The operating principle of the new instrument is the same as that of its predecessor, namely that the conventional arc circuit is directly connected to the a.c. mains without any further controlling element inserted. The high-frequency high-voltage currents which ignite the arc by producing an igniting spark in the analytical gap, are supplied by a Tesla transformer, to the primary of which there is a condenser connected in series. This circuit is closed by a thyratron tube. Owing to the constant negative bias of the thyratron grid this circuit is normally open. If the condenser is charged and then discharged through the primary of the Tesla transformer by letting current flow through the thyratron tube, the secondary side of the Tesla transformer produces a high voltage spark by which the arc is ignited. The thyratron grid is controlled by means of a pulse generator, which produces positive voltage pulses larger than the negative bias of the thyratron grid, in consequence of which the tube fires. The frequency of the pulse generator can be varied within wide limits, being any selected subharmonic of the a.c. mains frequency. The arc will burn, of course, only in that half period in which there is a high voltage spark ignition. The next ignition takes place only after an interval determined by

* This paper forms part III of a series of articles, parts I and II being:

Part I. Á. Bardócz; Interrupted Arc Source for Spectrum Analysis. Acta Physica Hungarica 1952 **1** 247; Elektrotechnika 1951 **44** 174 (in Hungarian).

Part II. See references [9], [10], [11].

the frequency of the pulse generator. The difference between the foregoing interrupted arc source and the present one is that the former apparatus could only produce arcs of direct polarity, while the present one produces arcs of alternating polarity. To achieve this the electrical circuit of the apparatus had to be essentially modified.

The wiring diagram of the interrupted arc source is illustrated in Figs. 1 and 3. The circuit can be divided into three parts:

(a) arc circuit
(b) igniter circuit
(c) pulse generator circuit.

The first two are shown in Fig. 1 and the third in Fig. 3.

(a) Arc Circuit

The arc circuit (the thick drawn part in Fig. 1) is of conventional design. The arc generated in arc gap *I* is fed from the mains. The ignition of the arc is made by the high voltage and high frequency currents induced by the Tesla transformer *T*. *L1*, *C6* and *C7* are high frequency filter elements preventing the high frequency igniting currents from getting into the mains. Resistance *R* consists of 6 sections wound on ceramic cores. Connecting these in series or in parallel by means of two selector switches, the following fixed resistance values can be adjusted: 11, 14, 18, 22, 28, 36, 44, 56, 72 and 112 Ω. Should one desire to operate still higher current intensities than the one obtained in this way, a suitable shunt has to be connected across the terminals marked *U*, by means of which the chosen resistance can be adjusted at will. As in the case of a 50 c/s current being supplied, the impedance of the arc circuit is about 2 Ω, by short-circuiting the terminals *U* a current intensity of about 160 amps can be reached. Removing the links *Z1–Z2* and *W1–W2* and switching d.c. on to the terminals *Z2* and *W2* the apparatus can also be used to ignite d.c. arcs. The switching of the arc circuit and the ignitor circuit is done by the contacts *A1* and *A2* of a magnetic switch *A*. If it is desired, *e.g.* for checking, to operate the igniting spark separately, with magnet switch *A* on, switch *K5* must be opened.

(b) Igniter Circuit

The igniter circuit shown in the lower part of Fig. 1 operates in the following manner:

Transformer *T1* charges condensers *C1* and *C3* during the one half cycle of the a.c. voltage, and condensers *C2* and *C4* during the other to a positive potential of about 2000 v through rectifiers *V4* and *V5* respectively. During the charge thyratron tubes *V1* and *V2* are blocked by a negative bias. Applying a positive voltage pulse to the thyratron grids, condensers *C1* and *C3* as well as *C2* and *C4* being charged, and thereby opening the tubes, the condensers discharge. In the previous arrangements ([9], [10], [11]) only condensers *C1* and *C2* respectively were used. On opening the thyratron tube these condensers discharged through that and the primary of the Tesla transformer *T*, inducing the high frequency high voltage currents in the secondary. By the use of condensers *C3* and *C4* the efficiency of the igniting currents is highly increased. The explanation for this is as follows: On firing thyratron tubes *V1* and *V2* the charging voltage of condensers *C1*, *C3* and *C2*, *C4* falls to zero. At the same time the voltage on the poles of the self-inductances of the circuit, in the present case on those of the Tesla transformer primary, reaches its peak value storing up the energy $\frac{1}{2} LI^2$, which oscillating in circuits *C1–C3–T* and *C2–C4–T* produces high frequency currents. Without *C3* and *C4* the charges of *C1* and *C2* would be negative in the second half period of oscillation. At such a polarity the thyratron in series does not conduct, and this restricts the oscillation to a single positive pulse. With *C3* and *C4* present, and *C1* beeng connected in series with *C3* and *C2* in series with *C4*, the electrical energy available can oscillate out thorough the primary of the Tesla transformer without hindrance.

The positive voltage pulses required to open the thyratron tubes are produced by the pulse generator indicated in Fig. 3. The negative voltage for biasing these tubes is provided by the supply in Fig. 1, whose voltage being divided on resistors *R7* and *R8*, the grid receives a negative bias of about 70 v. The bias is fed in through the grid leak resistors *R3* and *R4*.

VOL
5
1952/

When the thyratron tubes are fired (by the arrival of an igniting pulse) by discharging condensers *C1*, *C3* or *C2* and *C4*, a current of the order of 100 amps flows through the tube. At such times the grid submerges in a plasma of high current density, taking a large amount of current as a sonde. When the above condensers discharge, the large voltage pulse, due to the grid current falling on the grid leak resistors, is slowly discharged by the 0·001 μf condensers *C10* and *C11* respectively, which are between the grid and the cathode. Without these, at the moment of discharge, the grid current would cause a very large voltage drop on the grid leak

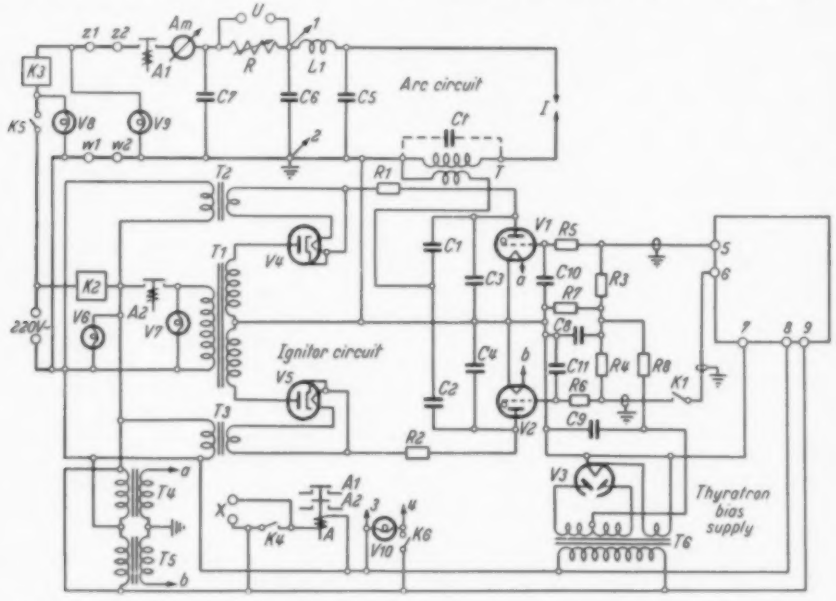


Fig. 1. Electronically controlled a.c. operated a.c. interrupted arc source. Wiring diagram. The upper thick drawn part is the arc circuit, the lower part is the ignitor circuit.

A = magnet switch, *A1* and *A2* = switching make contacts
Am = ammeter
C1, 2, 3, 4 = condensers, 0·015 μf, 2000/6000 v
C5, 6, 7 = condensers, 0·1 μf, 1000/3000 v
C8 = condenser, 2 μf, 250/750 v
C9 = condenser, 4 μf, 500/1500 v
C10, 11 = mica condensers, 0·001 μf, 1500/4500 v
Ct = tuning condenser (in the present case the stray capacity of the Tesla transformer secondary)
I = arc gap
K1 = switch
K2, 3 = automatic switches 10 amp
K4, 5, 6 = switches
L1 = filter choke, 0·35 mh, max 15 amp
R = ohmic resistor, max. 112 Ω, max. 15 amp
R1, 2 = carbon resistors, 0·1 MΩ, 6 w
R3, 4 = carbon resistors, 0·1 MΩ, 0·5 w
R5, 6 = carbon resistors, 0·01 MΩ, 0·25 w
R7 = carbon resistor, 0·015 MΩ, 2 w
R8 = carbon resistors, 0·05 MΩ, 6 w
T = Tesla transformer, primary: 10 turns on 110 mm diameter, wire diameter 1 mm, secondary: 290 turns on 80 mm diameter. wire diameter 1 mm
T1 = transformer, 220/2 × 1500 v, 200 v amp
T2, 3 = heating transformers, 220/6·3 v, max. 2 amp, isolated to 5 kv
T4, 5 = heating transformers, 220/2·5 v, max. 5 amp
T6 = transformer, 220/2 × 300 v, max. 40 m amp; 4 v max. 1 amp
U = additional resistor or short-circuiting facility
V1, 2 = thyratron tubes GRG 250/3000
V3 = rectifier, AZ 1
V4, 5 = high voltage rectifiers, V 22/7000
V6, 7, 8, 9, 10 = signal lamps
Z1, 2, W1, 2 = d.c. connections
X = remote control connection
1, 2, 3, 4 = oscilloscope connections
5, 6, 7, 8, 9 = pulse generator connections

resistors *R3* and *R4*, due to which the operation of the controlling pulse generator would be affected. It is still more advisable, particularly when the condensers *C1*, *C3*, *C2* and *C4* are charged to a voltage larger than that of this circuit, to insert between the pulse generator and the thyratron grid low-pass filters, or better still, a cathode-follower stage of low output impedance, on which no large voltage drop can occur.

By means of switch *K1*, *V2* can be switched off. In this case the arc will be of direct polarity.

Condenser *Ct* in Fig. 1 serves for the tuning of the Tesla transformer secondary. This tuning, which can be done either by properly choosing the stray capacitance (number of turns) of the Tesla transformer secondary, or by the use of an additional condenser, is of great importance as regards the efficiency of the igniting sparks. In the present case the number of windings of the Tesla transformer secondary has been determined experimentally, so that no additional tuning condenser is necessary.

As can be seen in Fig. 1 during both half periods of the a.c. mains the condensers *C1*, *C3* and *C2*, *C4* are charged up to the same polarity through rectifiers *V4* and *V5*. There is nothing to prevent the abovementioned condensers being charged with a.c., but d.c. charging has important advantages. When supplying d.c. according to Fig. 1, the cathodes of thyratron tubes *V1* and *V2* are at earth potential, which enables the construction of the instrument and also its grid control to be simplified. If the two-path method is not employed, the cathode of one of the tubes when supplied with a.c. is at high potential as compared to earth. Supposing that condensers *C1*, *C3* and *C2*, *C4* are charged with a.c., three phases, namely that of the a.c. mains voltage, the charging voltage of condensers *C1*, *C3* and *C2*, *C4* and the pulses of the pulse generator must be synchronised. As the phase of the latter can be easily conformed either to that of the a.c. mains or the charging voltage of condensers *C1*, *C3* and *C2*, *C4*, the only phase-difference remaining to be balanced is that between the a.c. mains voltage and the charging voltage of condensers *C1*, *C3* and *C2*, *C4*. Generally, the two latter voltages are not in phase. If the condensers are charged with a.c., it is rather complicated to employ phase-shift. In addition, it is often necessary to vary the duration of the arcs within a single half-period of the mains voltage. In such cases it cannot be ensured that condensers *C1*, *C3* and *C2*, *C4* always charge up to the highest voltage desired, at the same time the efficiency of the ignition being the greatest.

Charging condensers *C1*, *C3* and *C2*, *C4* in Fig. 1 with d.c. eliminates all these difficulties. Thus only the phase of the pulse generator must be conformed to that of the a.c. mains voltage.

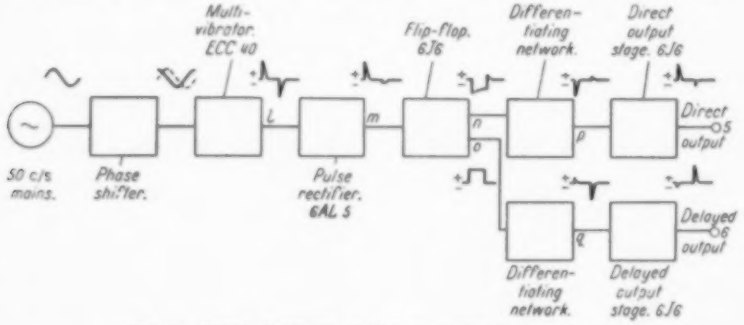


Fig. 2. Block diagram of the pulse generator circuit.

(c) Pulse Generator Circuit

The block diagram and the detailed wiring diagram of the pulse generator are shown in Figs. 2 and 3 respectively. Accordingly, the pulse generator circuit consists of the following parts:

1. phase-shifter,
2. multivibrator,
3. pulse rectifier,
4. flip-flop circuit,
5. output stage.

Fig. 2 includes the characteristic voltage waveforms at each stage.

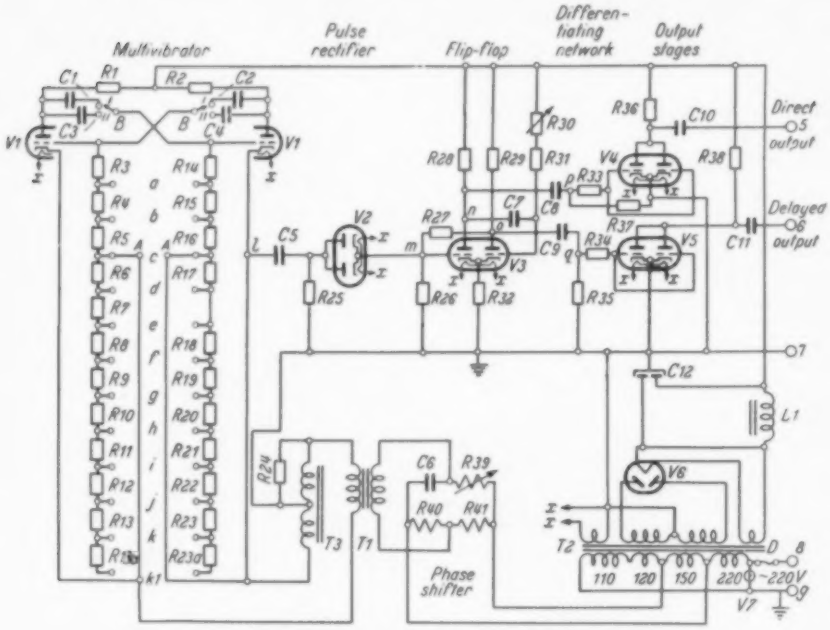


Fig. 3. Wiring diagram of the pulse generator.

A = Yaxley turret switch, 2 × 12 poles
B = telephone key, 2 poles, double throw (2 morse contacts)
C1 = condenser, 0·017 μf, 700/2100 v
C2 = condenser, 0·02 μf, 700/2100 v
C3 = condenser, 0·085 μf, 700/2100 v
C4 = condenser, 0·1 μf, 700/2100 v
C5 = condenser, 0·1 μf, 700/2100 v
C6 = condenser, 6 μf, 500/1500 v
C7 = condenser, 0·02 μf, 700/2100 v
C8, 9 = mica condensers, 0·00005 μf, 500/1500 v
C10, 11 = condensers, 0·005 μf, 700/2100 v
C12 = electrolytic condenser, 8 + 16 μf, 450/500 v
D = fuse, 0·2 amp
L1 = iron cored filter choke, 6 H, max. 200 Ω
R1, 2 = carbon resistors, 0·1 MΩ, 0·5 w
R3–5 = carbon resistors, 0·2 MΩ, 0·25 w
R6, 7 = carbon resistors, 0·3 MΩ, 0·25 w
R8–12 = carbon resistors, 0·4 MΩ, 0·25 w
R13 = carbon resistors, 0·7 MΩ, 0·25 w
R13a = carbon resistor, 3 MΩ, 0·5 w
R14 = carbon resistor, 0·2 MΩ, 0·25 w
R15 = carbon resistor, 0·4 MΩ, 0·25 w
R16, 17 = carbon resistors, 0·2 MΩ, 0·25 w
R18 = carbon resistor, 0·8 MΩ, 0·25 w
R19–22 = carbon resistors, 0·4 MΩ, 0·25 w
R23 = carbon resistor, 0·6 MΩ, 0·25 w
R23a = carbon resistor, 3 ΩM, 0·5 w
R24 = carbon resistor, 0·04 MΩ, 0·5 w
R25 = carbon resistor, 0·04 MΩ, 0·25 w
R26 = carbon resistor, 0·06 MΩ, 0·5 w
R27 = carbon resistor, 0·5 MΩ, 0·25 w
R28 = carbon resistor, 0·2 MΩ, 0·25 w
R29 = carbon resistor, 0·06 MΩ, 2 w
R30 = potentiometer, 0·5 MΩ
R31 = carbon resistor, 0·8 MΩ, 0·25 w
R32 = carbon resistor, 0·015 MΩ, 1 w
R33, 34 = carbon resistors, 0·2 MΩ, 0·25 w
R35 = carbon resistor, 0·5 MΩ, 0·25 w
R36 = carbon resistor, 0·07 MΩ, 2 w
R37 = carbon resistor, 0·5 MΩ, 0·25 w
R38 = carbon resistor, 0·07 MΩ, 2 w
R39 = wire potentiometer, 0·005 MΩ, 12 w
R40, 41 = wire resistors, 0·01 MΩ, 12 w
T1 = synchronizing transformer 2:1, secondary min. 25 h
T2 = mains transformer, primary 110, 120, 150, 220 v, secondary 2 × 320 v, 60 m amp; 4 v, 1 amp; 6·3 v, 3 amp
T3 = twin choke, min. 2 × 10 h, max. 30 m amp
V1 = twin triode ECC40
V2 = twin diode 6AL5
V3–5 = twin triodes 6J6
V6 = full wave rectifier AZ1
V7 = signal lamp
5, 6, 7, 8, 9 = connections to the circuit in Fig. 1

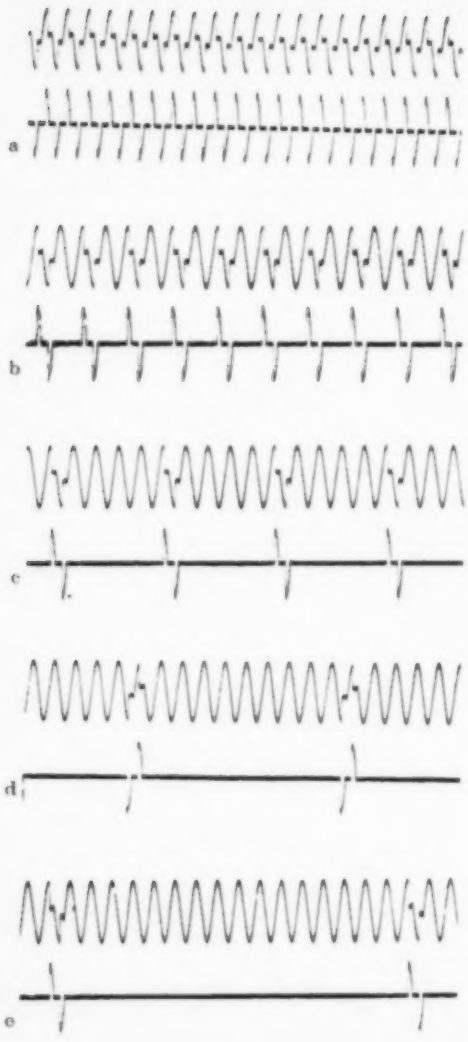


Fig. 4a.

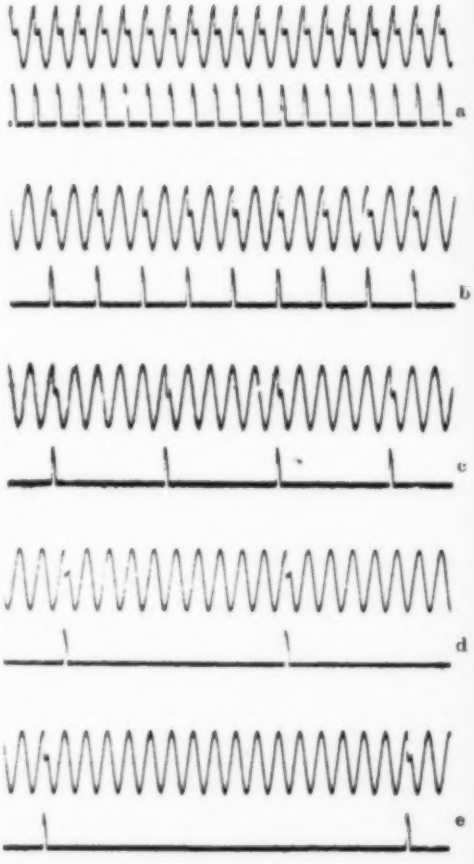


Fig. 4b.

Fig. 4a. Illustration of the operation of the interrupted arc source. The upper curves represent the voltage and the lower ones the current. The sine base wave of the upper curves is the voltage curve of the a.c. mains. (a) An arc in every half period. (b) Arcs in two subsequent half periods followed by a two-half-period interval. (c) Arcs in two subsequent half periods followed by a four period interval. (d) Arcs in two subsequent half periods followed by an eleven period interval. (e) Arcs in two subsequent half periods followed by a sixteen period interval. The voltage scale in all the pictures is 60·8 v/mm, the current scale is 0·46 amp/mm.

Fig. 4b. Illustration of the operation of the interrupted arc source. The upper curves represent the voltage, the lower ones the current. The since base wave of the upper curves is the voltage curve of the a.c. mains. (a) An arc in every other half period. (b) An arc in every fourth half period. (c) An arc in every tenth half period; (d) An arc in every twenty-fourth half period; (e) An arc in every thirty-fourth half period. In all the pictures the voltage scale is 60·8 v/mm, the current scale is 0·46 amp/mm.

VOL
5
1952/

1. Phase-shifter

In spectroscopic work the conditions of a.c. interrupted arc sources are normally set so that the arc is ignited at the peak value of the a.c. voltage. As a rule, the phase of the igniting voltage pulse does not coincide with the peak value of the a.c. voltage. The phase shifter bridge enables the two phase settings to coincide. If it is required to reduce or prolong the duration of the arcs, the phase-shifter can be used to satisfaction. If the frequency of the multivibrator is changed, the phase of the igniting voltage usually changes too. In such cases the phase is corrected by the phase-shifter.

2. Multivibrator

The voltage pulses required to control the grids of the thyratron tubes *V1* and *V2* in Fig. 1 are produced by the multivibrator (Fig. 3). The multivibrator circuit employed here differs from the conventional type in containing the centre-earthed inductance *T3* in its cathode circuit. This modification is necessary because by synchronizing a conventional multivibrator, the negative voltage steps in its output are large in amplitude while the amplitude of the positive voltage steps required to fire the thyratron tube are small. By the change made here large positive voltage pulses can be obtained, if the output is connected to the cathode of one of the multivibrator tubes. The multivibrator is synchronized from the 50 c/s mains through transformer *T1* and the phase-shifter circuit.

The synchronizing voltage is fed into the left-hand valve cathode circuit of the multivibrator. When synchronized, this circuit can produce pulses only at integral subharmonics of the mains frequency. By proper adjustment of the grid circuit time constants, the multivibrator operates at a desired frequency. With the data of Fig. 3 the frequencies of the multivibrator are listed in Table 1.

Table 1. Multivibrator frequencies/sec

Position of switch A	Position of switch B	
	I	II
	Frequency	
a	1×50	$1/5 \times 50$
b	$1/2 \times 50$	$1/10 \times 50$
c	$1/3 \times 50$	$1/15 \times 50$
d	$1/4 \times 50$	$1/20 \times 50$
e	$1/5 \times 50$	$1/25 \times 50$
f	$1/6 \times 50$	$1/30 \times 50$
g	$1/7 \times 50$	$1/35 \times 50$
h	$1/8 \times 50$	$1/40 \times 50$
i	$1/9 \times 50$	$1/45 \times 50$
j	$1/10 \times 50$	$1/50 \times 50$
k	$1/12 \times 50$	$1/60 \times 50$
kl	$1/24 \times 50$	$1/120 \times 50$

3. Pulse rectifier

The signals coming from the multivibrator through coupling elements *C5–R25* (Fig. 3) are rectified by diode *V2* cutting thus the negative of the two-directional pulse coming from the multivibrator.

4. Flip-flop circuit

The flip-flop circuit plays the part of turning a single positive input pulse into two output pulses with a time interval of 10 msec between the latter. As the multivibrator is synchronized from the mains, the highest frequency it can work at is 50/sec. Thus without employing a flip-flop circuit, only 50 pulses/sec could be obtained according to the 100 half periods of the 50 c/s mains. At 50 pulses/sec an arc could only be generated in every other half period of the a.c. mains. Such was the arrangement of the arc source previously described [9], [10], [11], by which and the like only one-polarity arcs could be generated. The analytical practice of spectroscopy often requires 100 arcs/sec, and alternating polarity arcs, too. By means of the flip-flop circuit it is possible to obtain 100 pulses/sec. The time interval between two subsequent output pulses of the flip-flop circuit is determined by the time constants of elements *C7*, *R30* and *R31* in the wiring diagram (Fig. 3) and can be varied by the adjustment of potentiometer *R30*. Thus the required 10 msec time delay (phase change of π) can be precisely adjusted. The flip-flop circuit is initiated by the positive pulse at point *m* in Fig. 3.

5. Output stage

The role of the output stage partly consists in turning the negative voltage pulses produced before into positive pulses to control the thyratron tubes of the ignitor circuit. On the other hand the output stage selects the flip-flop circuit from the thyratron circuit and prevents it from being affected by the latter.

The positive differentiated signals obtained at points p and q in Fig. 3 are clipped off by the grid circuit with resistances $R33$ and $R34$, acting as a diode clipper.

The tubes marked $V4$ and $V5$ of the output stage operate at zero bias, with a relatively high plate load resistance. Thus their anode is at a very low positive potential as compared to the common earth point, because on load resistances $R36$ and $R38$ the voltage drop is very large due to the large plate current of the tubes. When at points p and q the tube is closed for the duration of the negative pulses acting on it, the plate current being zero, the output points rise suddenly to the positive supply voltage, giving a large positive voltage pulse.

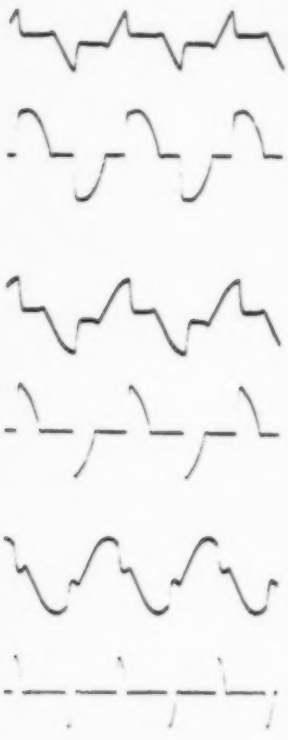


Fig. 5. Course of voltage and current in arc gap I of Fig. 1, with the ignitions being done at various phase settings. Frequency of th e pulse generator: 100/sec. In all the pictures the upper curve means the voltage, and the lower one the current. In (b): There is an ignition in every half-period at the peak value of the voltage. In (a) the ignition before the peak value of the voltage, in (c) the ignition after the peak value of the voltage. Voltage scale 60·8 v/mm, current scale: 0·46 amp/mm. Interval between two subsequent ignitions: 0·01 sec.

Operation of the interrupted arc source

The operation of the interrupted arc source is illustrated by the oscillograms of Figs. 4a and 4b. The oscillograms represent the conditions in arc gap I of Fig. 1. The upper curve represents the voltage and the lower one the current flowing in arc gap I. In all the oscillograms the sine base wave of the upper curves is the voltage curve of the 50 c/s a.c. mains. The oscillograms have been made by a *Siemens* fibre-oscillograph.

Part (a) of Fig. 4a shows the case where there is an arc in every half period of the a.c. voltage. In part (a) of Fig. 4b there is an arc in every other half period, the arc being of direct polarity. In part (b) of Fig. 4a there are arcs in two subsequent half periods followed by a oneperiod interval. In part (b) of Fig. 4b there is an arc (of direct polarity) in every fourth half period, and so on.

In the oscillograms presented in Figs. 4a and 4b the ignition of the arc was always done near the peak value of the a.c. voltage. By properly choosing the phase of the ignition it is easy to regulate the duration of the arc within each half period. The oscillograms of Fig. 5 show similar possibilities. This diagram also gives the conditions in arc gap I of Fig. 1.

Layout of the apparatus

Front view and side-view of the apparatus with its side panel removed are shown in Figs. 6 and 7 respectively. The layout of the apparatus has been partly determined by its internal arrangement, partly by the effort of making its base as small as possible. The dimensions are as follows: Width: 20 cm, depth: 55 cm, height: 70 cm. It can be used either table-mounted or on a special trolley. As its components have not been made especially for this purpose, using specially made components the dimensions of the apparatus can be reduced still further. Considering that an oscilloscope and

built-in current limiting resistances are also included, the dimensions of the apparatus can be regarded as fairly small.

The internal arrangement of the arc source is shown in Fig. 7, where the side panel is removed. The various parts are mounted on four levels. The highest level is occupied by the pulse generator (Figs. 2 and 3) which must be far from the igniter circuit and the stray fields caused by the Tesla transformer. The igniting pulses are carried to the igniter circuit by shielded cables. The second level from above is occupied by the oscilloscope, and the third by the Tesla transformer and the magnet switch (Fig. 1, *T*, *A*, *A1* and *A2*). The high voltage condensers of the igniter circuit (Fig. 1, *C1*, *C3*, *C2*, *C4*) occupy the two sides of the Tesla transformer. The lowest level contains the elements of the igniter circuit. At the back of the two upper levels there are current limiting resistances (Fig. 1, *R*).

The front panel of the apparatus is shown in Fig. 6. At the top of the front panel the left-hand control knob belongs to the phase-shifting potentiometer (Fig. 3, *R39*). The right-hand knob selects the frequency of the pulse generator (Fig. 3, *A*). Between these is a signal lamp and a changeover switch for the two different frequency ranges of the multivibrator (Fig. 3, *B*). From these downwards there are two switches, by which the ohmic resistance of the arc circuit is adjusted. Between these switches there is a signal lamp. Under the above enumerated four regulating elements is the screen of the oscilloscope, with eight regulating knobs around it. On the level of the Tesla transformer there is an ammeter surrounded by four signal lamps. On the same level as the lower part of the ammeter there is a switch for controlling the magnet switch (Fig. 1, *K4*), and the switch for one of the pulses of the multivibrator for selecting d.c. and a.c. arcs (Fig. 1, *K1*). Under the ammeter there are two automatic switches, one for the arc circuit (Fig. 1, *K3*) and one for the ignitor circuit (Fig. 1, *K2*). The lowest switch (Fig. 1, *K5*) breaks the arc circuit, when for checking separate operation of the igniter circuit is required.

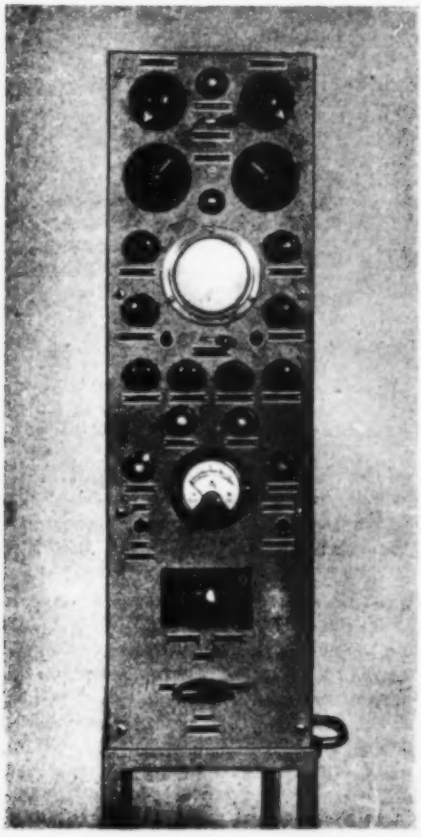


Fig. 6. Front panel of the interrupted arc source.

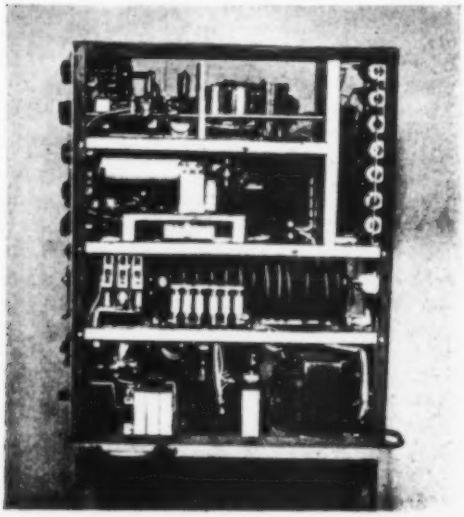


Fig. 7. Internal arrangement of the interrupted arc source.

The apparatus can also be operated by remote control connected to the back panel (Fig. 1, *X*).

Otherwise, the interrupted arc source is built up of components conventionally used in electronic instruments.

Thyratron tubes and igniting spark

Thyratron tubes *V1* and *V2* (Fig. 1) form an essential part of the apparatus. Therefore they require special attention. The point is that a $2 \times 0{\cdot}015$ μf condenser which is charged to a voltage of about 2000 v must often be discharged through the primary windings of the Tesla transformer and the thyratron tubes with a frequency of 50/sec. The highest current intensity produced across the thyratron during the discharge is of an order of 100 amps, which means, though for a short time, a serious overload for the tube. Two types of tubes have been tested, whose technical data are listed in Table 2. The capacity of condensers *C1* and *C2* of Fig. 1 being 0·015 μf,

Table 2. Data of mercury-vapour filled thyratron tubes

Type	*Heater voltage* (*v*)	*Heater current* (*amp*)	*Peak forward anode voltage* (*v*)	*Peak inverse anode voltage* (*v*)	*Peak anode current* (*amp*)	*Average anode current* (*amp*)	*Surge anode current for 0·1 sec max* (*amp*)
GRG 4	5	10	10000	10000	15	4	16
GRG ·250/3000	2,5	5	2500	5000	2	0·25	

at a charging voltage of 3000 v and with a GRG 4 type tube being employed, no fatigue could be observed on the thyratron tubes, though they were operated for several months. The dimensions of the above tube, however, are too large as compared to the present arrangement, besides it is rather expensive. As a second variation the GRG 250/3000 type thyratron tubes have been tested.

In normal use it would take a relatively long time to obtain a definite idea concerning the lifetime of the thyratron tubes, therefore they were submitted to forced life tests. The testing conditions were those of Fig. 1. During the tests the apparatus was continuously operated for periods as long as 6–12 hrs a day, in the range of the highest igniting frequencies. Parallel tests with several tubes have shown that the average lifetime of a GRG 250/3000 type thyratron tube is 150–160 hrs under the operating conditions of the tests. These operating conditions, however, cannot be considered as normal. The lifetime of the tubes under normal operating conditions is much longer. Naturally, hydrogen thyratron tubes are the most suitable for our purpose.

The intensity of the igniting sparks produced by the igniter circuit is generally lower than that of the sparks produced by other higher performance instruments. However, by applying a GRG 4 type tube and an initial voltage of 3000 v, very good igniting sparks can be obtained, which are completely adequate. The sparks produced by an initial voltage of 2000 v and by the use of a GRG 250/3000 type tube are fainter due to the smaller amount of energy. When using cylindrical electrodes of 5 mm diameter and adjusting the electrical values most favourably, the length of the igniting spark produced under present conditions is 15 mm. The faintness of the igniting spark has the advantage of leaving practically no traces in the spectrum, but in the case of longer arc gap distances igniting difficulties may arise. In the case of a conventional 2–3 mm arc gap these difficulties can be practically eliminated by irradiating the gap with ultraviolet light or by using an ionizing needle (11a). When working with graphite electrodes or graphite counter-electrodes there are no igniting difficulties. Here it must be taken into account that the GRG 250/3000 type valve is the smallest as regards the output that can be used in this work at all. In interrupted arc sources operating on the described principles, when the operating voltage is 2500–3000 v, hydrogen thyratron types must be used whose performance data lie between those of the two types given in Table 2. Owing to the lack of such types the GRG 250/3000 tube had to be used.

VOL 5 1952/

The results achieved by long experimentation give no reason why—apart from rare exceptions [6]—thyratron tubes have not as yet been used for the control of spectroscopic arc sources.

Some remarks on the Tesla transformer employed may also be useful. The experiments have shown that on account of the relatively small igniting energy available, the Tesla transformer must be efficiently constructed. It has also been shown that the best efficiency of ignition is obtained with the primary windings lying all along the transformer. To obtain low losses the coils have been wound on ribbed cores. The placement of primary windings all along the transformer required special insulation, because applying wires of conventional insulation first corona discharge, later spark-over between the primary and the secondary coils could not be avoided. In the final arrangement the primary of the Tesla transformer has been made of 40000 v rubber insulated cable, and the secondary of enamelled and single silk insulated wire. Under such conditions the operation of the Tesla transformer is safe. The wire diameter of the Tesla transformer primary was determined by the 40000 v insulated cable available.

General remarks

The interrupted arc source has been used for one-and-a-half years, and has been employed for qualitative and quantitative analysis. Accounts of the analytical results achieved by it will be given in future papers. It can already be mentioned that the subjects of our investigations have been lead, steel, aluminium, magnesium, platinum, powders and ores, of high purity as well as alloyed. It is an especially important work of this Institute to analyse spectroscopically pure graphite, which is also done by this arc source.

VOL. 5 52/53

Experience shows that by this arc source, substances such as lead with a low melting point can be conveniently excited. The excitation of these easily fusible substances can be done at an arbitrary current intensity, because by adjustment of the repetition rate of the arcs detrimental heating or occasional melting of the electrodes can be avoided.

Analytical practice shows that the excitation of solutions often requires a compromise as regards the excitation conditions; *i.e.* that these cannot be set to satisfy every requirement, but only to avoid detrimental heating or boiling of the solution. This compromise especially holds for up-to-date analytical methods, such as rotating electrode [12] or porous cup electrode [13] technique.

AYRES and BERG [14] communicate that *e.g.* in using porous cup electrodes for the determination of palladium, platinum, iridium and rhodium they wanted to employ an a.c. arc in order to obtain higher sensitivity. This could not be carried out, as the solution started boiling before a spectrum was produced. SCRIBNER and BALLINGER [15] give an account of similar difficulties concerning the analysis of bronzes by the porous cup electrode technique. To obtain higher sensitivity high energy spark discharges would be necessary. But using these the solution would boil again. GAMBRILL, GASSMANN and O'NEILL [12] found in determining the metal contents of oils by rotating electrodes that the spark gives sufficiently high sensitivity when analysing for lead, but excitation conditions must be chosen so that the oil sample should be moderately heated. In such cases the arc source described here is the most suitable for the purpose. *E.g.* at sufficiently low igniting repetition rates the apparatus enables the solution in the porous cup electrode to be excited by a current of 150 amps without boiling.

Spectroscopists often meet with the difficulty that if the electrodes warm up, the high voltage ignition ceases to be capable to control, because, in consequence

of the thermionic effect an arc is generated between the electrodes without ignition. Experience shows, that the adjusting facilities described always provide an arcing repetition rate at which self-ignition does not occur.

Practical spectroscopy often requires inconveniently short exposure times, if it is desired to avoid overexposure. In some cases this can be overcome by moving the light source further from the slit of the spectrograph. This method often cannot be employed, on the one hand for lack of space, and on the other because imaging of the source is used. The reduction of light by rotating discs is very inconvenient due to intermittent illumination and stroboscopic effects. Neither is the employment of filters the best suitable means for the reduction of light, because of their selective properties. In addition, these methods of light reduction require special means. By the interrupted arc source described the exposure time is adjustable without any further means, simply by adjusting the repetition rate of arcing or the phase setting.

Acknowledgements—Our thanks are due to A. KEMÉNY for help with the electronic design and electronic experiments and to F. MANCZ for cooperation in the electronic experiments and for excellent work in building the apparatus. The author has been greatly assisted by B. VORSATZ and F. VARSÁNYI in spectroscopic testing and by Z. SIBALSZKY in preparing the oscillograms. He takes this opportunity to thank them all.

References

[1] PFEILSTICKER, K.; Z. Elektrochem. 1937 **43** 719. [2] FINDEISEN, O.; Z. Metallkunde 1938 **30** 213. [3] BRAUDO, C. J. and CLAYTON, H. R.; J. Soc. Chem. Ind. 1947 **66** 259. [4] BRAUDO, C. J., CRAGGS, J. D. and WILLIAMS, G. C.; Spectrochim. Acta 1949 **3** 546. [5] The British Aluminium Co Ltd. Analysis of Aluminium and its Alloys. 1949. [6] DWYER, R. J.; J. Opt. Soc. Amer. 1950 **40** 180. [7] KEMMLER, F.; Anordnung zum Erzeugen elektrischer Bogenentladungen regelbarer Frequenz und Intensität für spektralanalytische Zwecke. German Patent, No. 712654. 1941. [8] NÄHRING, Z.; Meßtechnik 1943 **18** 113. [9] BARDÓCZ, A.; J. Opt. Soc. Amer. 1952 **42** 357. [10] BARDÓCZ, Á.; Investigations Concerning Light Sources for Spectrum Analysis II. Electronically Controlled A.C. Operated D.C. Arc Source. Acta Physica Hungarica (to be published). [11] BARDÓCZ, Á.; Elektrotechnika 1951 **44** 273. (In Hungarian.) [11a] BALZ, G., KAISER, H. und KECK, P. H.; Spectrochim. Acta 1944 **2** 92. [12] GAMBRILL, C. M., GASSMANN, A. G. and O'NEILL, W. R.; Anal. Chem. 1951 **23** 1365. [13] FELDMAN, C.; Anal. Chem. 1949 **21** 1041. [14] AYRES, G. H. and BERG, E. W.; Anal. Chem. 1952 **24** 465. [15] SCRIBNER, B. F. and BALLINGER, I. C.; J. Res. Nat. Bur. Stand. 1951 **47** 221.

VOL. 5 1952/

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 409 to 416. Pergamon Press Ltd., London

Dosages des faibles quantités d'un élément dans une poudre sans l'aide d'echantillons standards

J. Gillis et J. Eeckhout

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Gand

(Received July 1952)

Summary—A new method of calibration for estimating an element in a powder sample without synthetic standard samples; allowance is made for the possible effect of the state of combination of the element on relative line intensities, which might interfere with extrapolation from simple addition standards. The method has been tried on a sample of graphite from nodular cast iron, to estimate the Mg content; and has led to the determination of a working curve for the estimation of Mg in graphite in the range 0·1 to 1%.

Introduction

L'introduction de faibles quantités de magnésium dans les fontes est un des derniers procédés qui ont été trouvés pour améliorer les propriétés mécaniques de ces dernières.

L'incorporation du magnésium, qui a lieu par un traitement spécial lors de la coulée, change complètement la structure du graphite dans les fontes.

Cette structure, lamellaire dans les fontes ordinaires, devient globulaire ou sphérolitique après traitement au magnésium.

La conséquence la plus heureuse est une augmentation très importante de la résistance mécanique, qui augmente de 25 kg à environ 75 kg/mm². En même temps le métal acquiert une certaine déformabilité à froid que ne possédent pas les fontes non traitées.

L'étude des fontes traitées au magnésium a posé deux problèmes analytiques importants: 1. Le dosage rapide et précis du Mg dans les fontes; 2. Le dosage du Mg dans le graphite provenant des fontes traitées. De Sy [1], qui a étudié la question des fontes nodulaires, a supposé que la plus grande partie du Mg résiduel se trouve dans le graphite. Le dosage du Mg dans ce graphite était un facteur très important pour cette étude.

Dosage spectrographique d'un élément dans une poudre, sans l'aide d'échantillons standards

Pour le dosage du Mg dans le graphite nous ne disposions que d'un seul échantillon, de composition inconnue.

Le problème à résoudre était double: 1. Détermination de la teneur en Mg dans l'échantillon inconnu, 2. Construction de la courbe de dosage pour le Mg à partir de cet échantillon.

Le dosage du Mg par analyse chimique ne pouvait être recommandé pour plusieurs raisons: d'une part, il fallait tenir compte du fait que la quantité de graphite disponible était trop petite pour permettre une analyse exacte, tenant compte de la concentration probablement assez faible du Mg dans le graphite. D'autre part, la mise en solution complète du Mg exige la destruction du graphite

par fusion au peroxide. Il faut en effet tenir compte du fait que le Mg peut être présent sous forme de composés enrobés dans les nodules de graphite, et n'entrant pas en solution par simple traitement acide.

L'analyse spectrographique directe était également impossible. L'emploi de mélanges synthétiques pour l'élaboration des courbes de dosage ne pouvait être accepté, la combinaison chimique sous laquelle le Mg est présent dans le graphite étant inconnue, et celle-ci pouvant avoir une influence importante sur les intensités relatives des raies mesurées. Une méthode spéciale devait être appliquée.

A. Méthodes Connues

Deux méthodes ont été décrites pour le dosage d'un élément donné dans un échantillon inconnu, dans le cas spécial où les échantillons étalons nécessaires pour dresser la courbe de dosage ne sont pas disponibles. L'une a été étudiée en détail par Gatterer [2], dans le but de déterminer les plus petites teneurs d'un élément secondaire dans une matière pour laquelle l'élément de base ne peut être obtenu en pureté suffisante pour permettre la préparation des échantillons standards. L'autre a été décrite dans le «Spectrographer's News Letter» [3], pour le dosage d'un élément dans une poudre, et est plus directement applicable au cas qui nous intéresse. Les deux méthodes procèdent par addition, à l'échantillon à analyser, de quantités connues de l'élément à doser.

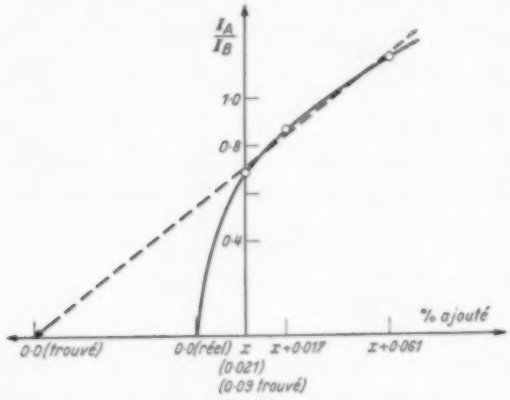


Fig. 1.

L'application de ces méthodes ne pourrait se justifier dans notre cas:

1. Les méthodes admettent un rapport linéaire entre l'intensité relative et la concentration de l'élément à doser. Généralement, ce rapport n'est pas linéaire, ce dernier existant plutôt entre les logarithmes de ces grandeurs: C'est surtout le cas lorsque les teneurs de l'élément cherché deviennent plus grandes. La Fig. 1, qui a été construite au moyen d'échantillons à teneur connue en Mg, montre que l'extrapolation linéaire à zéro, proposée dans l'une des méthodes [3], n'est pas applicable dans le cas des teneurs choisies.

2. Dans le cas d'une poudre de composition inconnue, il faut tenir compte du fait que l'élément à doser peut être présent dans la quantité ajoutée sous une forme chimique différente de celle sous laquelle il est présent dans l'échantillon à analyser. L'influence de la différence de combinaison chimique sur les intensités relatives des raies mesurées peut être non négligeable. La méthode de Gatterer, qui a été étudiée pour des solutions, ne tient pas compte de cette influence éventuelle. L'autre méthode, qui propose d'ajouter les quantités connues sous différentes formes, exigeant que les différentes droites ainsi obtenues se coupent dans un même point de l'abscisse, ne fait que formuler la condition que cette influence soit négligeable. Elle n'indique pas de solution dans le cas où il n'en est pas ainsi.

B. Nouvelle Méthode

Dans l'exposé qui suit nous avons décrit une méthode, permettant de déterminer, avec une précision plus grande que ce n'était le cas jusqu'ici, la concentration d'un élément A une matière en poudre, sans l'aide d'échantillons standards.

La méthode est basée sur les considérations suivantes: 1. Moyennant les spectres obtenus avec plusieurs dilutions de l'échantillon à analyser, contenant l'élément à doser invariablement sous la même forme, la pente de la courbe d'étalonnage peut être déterminée avec précision. En effet, sur l'échelle logarithmique des concen-

VOL. 5 1952/5

trations, les distances des différents points sont déterminées exclusivement par le facteur de dilution. 2. La détermination de l'intensité relative des raies mesurées dans le spectre obtenu après addition, à l'échantillon à teneur x%, d'une quantité connue z, z', . . . z''% de l'élément à doser, permet de calculer la valeur de la teneur inconnue x.

En effet, si la forme de combinaison chimique n'a aucune influence sur les intensités relatives des raies mesurées, et si nous mesurons des raies de densité convenable, évitant d'une part des raies trop faibles, ayant une densité située dans la partie sous-exposée de la courbe de noircissement, d'autre part des raies trop denses, pour lesquelles l'absorption n'est pas négligeable, le point d'intersection de la courbe de dosage prolongée avec l'horizontale menée par la valeur trouvée de l'intensité relative des raies mesurées pour un échantillon à teneur $(x+z)$% donne la valeur numérique du log $(x+z)$. On a alors (voir Fig. 2):

$$\left.\begin{aligned} \log(x+z) &= \log . x + a = \log a' . x \\ x+z &= a' x \\ x &= z:(a'-1). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Pour qu'on puisse extrapoler linéairement avec une approximation suffisante, la quantité ajoutée z ne sera pas trop grande, de l'ordre de la teneur inconnue x.

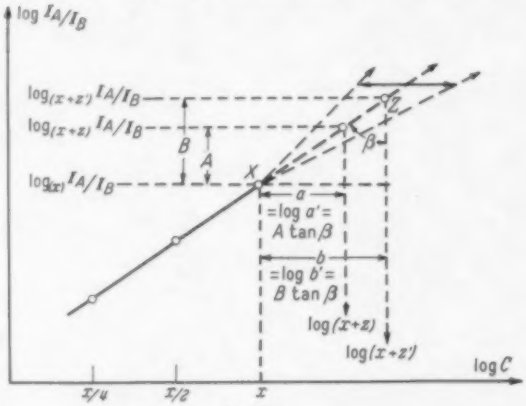


Fig. 2.

La forme de combinaison chimique pouvant avoir une influence considérable sur les intensités des raies mesurées, et très souvent ne pouvant être la même dans la quantité ajoutée z et dans l'échantillon original, la pente de la droite XZ à partir du point X n'est pas connue avec précision, et la valeur de log $(x+z)$ est mal déterminée. Nous pouvons cependant admettre que cette influence diminue lorsque nous diminuons graduellement la quantité ajoutée z par rapport à la concentration x de l'échantillon à analyser. Nous obtiendrons ainsi une série de points sur une droite passant par le point X.

Si β est alors l'angle que forme la droite XZ avec l'axe des ordonnées, A et B l'augmentation du log de l'intensité relative des raies mesurées pour deux mélanges à teneur respectivement $(x+z)$% et $(x+z')$%, par rapport au log de l'intensité relative des mêmes raies pour l'échantillon à teneur x%, nous, pouvons écrire:

$$\log(x+z) = \log x + A \operatorname{tg}\beta \quad (2)$$

$$\log(x+z') = \log x + B \operatorname{tg}\beta . \quad (3)$$

Nous obtenons deux équations à deux inconnues, x et β, permettant la détermination de la valeur cherchée x.

Eliminant l'inconnue β, nous obtenons la relation suivante:

$$\frac{\log \frac{(x+z')}{x}}{\log \frac{(x+z)}{x}} = \frac{B}{A} . \quad (4)$$

Pour résoudre cette équation, nous pouvons calculer la valeur du premier membre, pour des valeurs données de z et z', en fonction de l'inconnue x. Portant ces valeurs en ordonnées en fonction de log x, nous obtenons une courbe qui permet la détermination directe de x en fonction de rapport B/A, correspondant à des valeurs données de z et z'. La teneur cherchée x est en effet donnée par le point d'intersection de cette courbe avec l'horizontale passant par l'ordonnée B/A.

L'inclinaison de la droite XZ, dépendant de l'influence de la forme de combinaison chimique de l'élément à doser sur les intensités relatives des raies mesurées, étant une des variables dans la méthode proposée, on comprend que cette dernière tient effectivement compte de cette influence éventuelle.

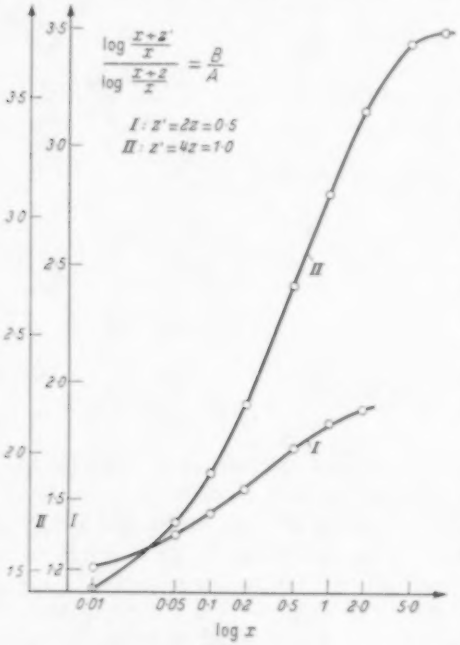


Fig. 3.

Si cette dernière est nulle, et si la droite de dosage peut être prolongée à partir du point X, le calcul de x moyennant l'eq. (4) ou chacune des éq. (2) et (3) (identiques à 1), conduira à la même valeur. Si au contraire, l'influence citée n'est pas négligeable, la pente de la courbe de dosage sera plus faible ou plus élevée d'après que l'intensité relative est diminuée ou augmentée. Dans ce cas, l'application des relations (2) ou (3) pour chaque point obtenu conduira à des valeurs respectivement plus grandes ou plus faibles que celle calculée moyennant l'éq. (4).

Théoriquement l'éq. (4) donnera la valeur exacte de x à condition que les points donnant les valeurs des intensités relatives correspondant aux concentrations x%, $(x+z)$% et $(x+z')$% sont situés sur une même droite. En pratique, il faudra tenir compte des déviations sur les mesures. Sous ce rapport il est intéressant de remarquer les points suivants:

1. Pour des valeurs données de z et z', l'erreur sur la quantité cherchée x sera fonction de l'erreur avec laquelle le rapport B/A peut être déterminé. Pour une déviation moyenne donnée m sur la détermination de l'intensité relative, l'erreur sur ce rapport dépendra de la valeur absolue de B et de A, et sera d'autant plus petite que ces dernières sont plus grandes. Ainsi, la quantité ajoutée z ne sera pas inférieure à x, de préférence plus grande.

2. On montre facilement, que pour une déviation moyenne donnée m, l'erreur sera d'autant plus petite que la valeur absolue du rapport B/A sera plus grande. Aussi, la quantité z' ne sera pas inférieure à z, mais plutôt égale à $3z$ ou $4z$.

La Fig. 3 où nous avons reproduit les courbes donnant la valeur du rapport B/A en fonction de log x, pour 2 séries de valeurs z et z', montre clairement l'influence de ce facteur.

3. Les meilleurs résultats seront obtenus en choisissant les quantités ajoutées z et z' respectivement: $z = 1$ à $2x$; $z' = 3$ à $4z$.

Dans certains cas, lorsque la teneur totale de l'élément cherché dans l'échantillon ainsi obtenu devient trop grande, ceci pourrait conduire à des phénomènes d'absorption. Pour éviter ces derniers il sera nécessaire de diluer l'échantillon inconnu d'un facteur n, et d'employer pour les mesures les nouveaux échantillons à teneur $x/n\,\%$, $(x/n + z)\,\%$ et $(x/n + z')\,\%$. Nous en déduirons la valeur x/n, ce qui permettra de trouver x.

4. Puisque l'erreur sur le rapport B/A détermine l'erreur sur la valeur de l'inconnue x, il est de toute importance que les valeurs A et B soient déterminées avec la plus grande précision possible. Aussi, dans l'application de cette méthode, les valeurs de A et de B seront des valeurs moyennes de plusieurs déterminations.

5. Il sera souhaitable d'employer au moins 3 échantillons à quantité ajoutée, choisissant pour cette dernière les valeurs z, $2z$ et $4z$. Chaque combinaison de 2 points donnera une valeur de x, ce qui permettra de calculer une valeur moyenne, réduisant ainsi l'influence de l'erreur sur la détermination des valeurs A et B. D'autre part, les valeurs différentes ainsi trouvées pourront indiquer, dans certains cas, s'il y a absorption pour les échantillons à teneur plus élevée.

6. Si la valeur trouvée pour x est telle que les quantités ajoutées ne correspondent pas aux conditions citées ci-dessus, il sera souhaitable de reprendre la détermination avec des nouveaux échantillons à valeur de z appropriée à la première valeur trouvée de x.

7. Remarquons que l'influence du facteur «composition chimique» ne sera pas toujours telle que nous obtenons une droite. Il y aura certainement des cas où nous obtiendrons une courbe tangente à la droite de dosage au point X

L'application de la relation (4) conduit alors à des valeurs erronées, du fait que nous assimilons à une droite la partie de la courbe entre 2 points successifs. Dans ce cas, les valeurs successives trouvées, moyennant les points $(x + z)$ et $(x + z')$, $(x + z)$ et $(x + z'')$, $(x + z')$ et $(x + z'')$, augmenteront ou diminueront régulièrement. Aussi, la valeur cherchée ne sera pas la moyenne des différents résultats trouvés, mais sera plutôt voisine de la valeur obtenue moyennant les 2 points se rapprochant le plus du point X. Une valeur plus exacte est obtenue dans ce cas en moyennant cette dernière valeur avec celle obtenue au moyen de l'eq. (1) et le point correspondant à la teneur $(x + z)$.

8. De toute façon il sera toujours souhaitable de contrôler le résultat obtenu en comparant l'échantillon inconnu à un échantillon à teneur correspondante à la valeur trouvée.

Partie expérimentale. Dosage du Mg dans le graphite

Nous avons appliqué la méthode décrite au dosage du Mg dans un échantillon de graphite provenant d'une fonte traitée au Mg.

Dans ce but nous avons préparé d'une part 3 dilutions, respectivement à teneur $3x/4\,\%$, $x/2\,\%$, et $x/4\,\%$, en ajoutant une quantité déterminée de graphite pur. D'autre part nous avons préparé des mélanges en ajoutant à l'échantillon à teneur $3x/4\,\%$ une quantité connue de Mg, sous forme d'un mélange d'oxyde de Mg et de graphite pur.

L'étincelle a été employée comme source d'émission. Les conditions opératoires, ayant donné les meilleurs résultats, sont résumées ci-dessous:

Spectrographe: *Hilger* medium E 315.

Largeur de la fente: 0,02 mm.

Electrodes: inférieure: «National special graphite», diam. 5 mm, plane: — le mélange à analyser est porté sur la surface plane sous forme d'une suspension dans l'alcool; supérieure: idem, taillée en cône à angle de 120°.

Distance entre les électrodes: 2 mm.

Mélange: 50 parties de graphite + 75 parties de CuO. Le CuO est ajouté en même temps comme diluant et comme étalon interne.

Excitation: générateur *Feussner*: FF 1: 8000 v;
C 1/1: 3000 cm;
L 2/10: 0,16 mH.

Optique: Lentille condensatrice (F = 200), formant image sur la lentille du collimateur; diaphragme de 28 mm de diam. sur la première.

Temps d'exposition: 25 sec, pas de décharge préalable.

Plaque photographique: *Gevaert Scientia* 49 B 58.

Développement: *Ilford* ID 2,100: eau, 75; — 4 min à 20°.

Mesure des intensités: Lecture au «Schnellphotometer» de *Zeiss*; fente de 0,70 mm. Détermination des intensités relatives moyennant les déviations photométriques et la courbe de calibrage de la plaque.

Raies mesurées: Cu: 2824,37 Å;
Mg: 2790,83 Å,
2802,71 Å,
2852,12 Å.

Les résultats obtenus pour les différents mélanges employés ont été résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau I. Valeur de l'intensité relative $\log I_{Mg}/I_{Cu}$

No.	% Mg	Mg 2790,83 Cu 2824,37	Mg 2802,71 Cu 2824,37	Mg 2852,12 Cu 2824,37
1	x	1,420	0,688	0,005
2	$3x/4$	1,345	0,618	1,948
3	$x/2$	1,242	0,521	1,871
4	$x/4$	1,102	0,397	1,755
5	$3x/4 + 0{,}25$	1,657	0,822	0,148
6	$3x/4 + 0{,}50$	1,808	0,922	0,242
7	$3x/4 + 1{,}00$	—	—	0,358

Les valeurs des Nos. 1 à 4 sont les résultats moyens de 4 mesures. Pour les Nos 5 à 7 nous avons pris 9 spectrogrammes dont le résultat moyen a été indiqué.

La déviation moyenne pour une seule mesure étant de 0,017 en valeurs $\log I_A/I_B$, il s'en suit que la déviation moyenne de chaque valeur des Nos. 5 à 7 est de l'ordre de $0{,}017/\sqrt{9} = 0{,}006$.

Le calcul de la valeur de x moyennant la relation (1) et les résultats obtenus avec le mélange 2 et chacun des mélanges 5 à 7, pour les 3 paires de raies mesurées, donne les résultats suivants:

Raies Mg 2790,83/Cu 2824,37 : mélange 5 : 0,139 %,
mélange 6 : 0,127 %.

Raies Mg 2802,71/Cu 2824,37 : mélange 5 : 0,239 %,
mélange 6 : 0,249 %.

Raies Mg 2852,12/Cu 2824,37 : mélange 5 : 0,186 %,
mélange 6 : 0,181 %.
mélange 7 : 0,177 %.

On peut constater que la raie Mg 2852,12 donne les valeurs les plus correspondantes pour les trois mélanges. Pour cette raie la courbe de dosage se prolonge sensiblement en ligne droite à partir du point X. Pour les 2 autres raies mesurées, les valeurs trouvées pour les deux mélanges employés sont légèrement plus divergentes et, en outre, ces valeurs ne correspondent pas à celles trouvées au moyen de la raie Mg 2852,12.

Appliquant l'éq. (4) et posant $3x/4 = x'$, nous obtenons:

Mg 2790,83 ($z = 0{,}25$; $z' = 0{,}50$):

$$\frac{B}{A} = \frac{0{,}463}{0{,}312} = 1{,}482$$

$$x' = 0{,}134, \text{ d'où } x = 0{,}178\,\%$$

Mg 2802,71 ($z = 0{,}25$; $z' = 0{,}50$):

$$\frac{B}{A} = \frac{0{,}304}{0{,}204} = 1{,}49$$

$$x' = 0{,}140, \text{ d'où } x = 0{,}187\,\%$$

Mg 2852,12 ($z = 0{,}25$; $z' = 0{,}50$):

$$\frac{B}{A} = \frac{0{,}296}{0{,}200} = 1{,}480$$

$$x' = 0{,}132, \text{ d'où } x = 0{,}176\,\%$$

($z = 0{,}50$; $z' = 1{,}00$):

$$\frac{B}{A} = \frac{0{,}410}{0{,}296} = 1{,}385$$

$$x' = 0{,}142, \text{ d'où } x = 0{,}189\,\%$$

($z = 0{,}25$; $z' = 1{,}00$):

$$\frac{B}{A} = \frac{0{,}410}{0{,}200} = 2{,}05$$

$$x' = 0{,}140, \text{ d'où } x = 0{,}187\,\%.$$

Nous remarquons que les valeurs trouvées pour les différentes raies correspondent entr'elles. Comme valeur moyenne nous trouvons 0,183 %.

Nous croyons que dans le cas présent l'influence dûe à la forme de combinaison chimique est peu prononcée, sinon négligeable. Les déviations trouvées pour les raies Mg 2790,83 et Mg 2802,71 en appliquant la relation (1) sont probablement dûes à une déviation de la droite de dosage, se rapportant aux valeurs des densités mesurées, qui se placent respectivement à l'extrémité inférieure et à l'extrémité supérieure de la courbe de HURTER et DRIFFIELD.

La valeur trouvée a été vérifiée par l'expérience suivante: Deux mélanges a et b, le premier étant l'echantillon à teneur x %, le second composé de 50 % du mélange a

et de 50% d'un mélange synthétique à 0,183% de Mg, ont été spectrographiés. Les résultats obtenus pour deux répétitions avec chaque mélange sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Log Int. Rel. pour les mélanges a et b

Mélange	Mg 2790,83 Cu 2824,37	Mg 2802,71 Cu 2824,37	Mg 2852,12 Cu 2824,37
a	1,358 1,375	0,610 0,604	1,964 1,959
b	1,375 1,378	0,610 0,607	1,960 1,942

La concordance entre les résultats obtenus montre que la composition de ces deux mélanges est concordante également.

Courbe de dosage

La valeur $x = 0{,}183\%$ détermine la position de la courbe de dosage, qui peut être dressée moyennant les valeurs du Tableau 1 ci-dessus.

La méthode permet le dosage du Mg dans le graphite provenant d'une fonte traitée au Mg, entre les limites des concentrations de 0,05% à 1,0%.

Les meilleurs résultats sont obtenus au moyen de la raie Mg 2852,12 Å. Une coïncidence avec une raie faible de fer, Fe 2851,80 Å est sans influence, tant que a raie Fe II 2851,56 et la raie Fe I 2813,29 sont absentes.

VOL
5
1952/

Résumé

Une nouvelle méthode spectrochimique est décrite pour le dosage d'un élément inconnu dans un échantillon en poudre, sans l'aide d'échantillons standards.

La méthode décrite tient compte de l'influence éventuelle de la forme de combinaison chimique sur les intensités relatives des raies mesurées.

La méthode a été appliquée à la détermination de la teneur en Mg d'un échantillon de graphite provenant d'une fonte traitée au magnésium.

La courbe d'étalonnage du magnésium dans le graphite, permettant le dosage du Mg de 0,05% à 1%, a pu être dressée au moyen des résultats obtenus.

Littérature

[1] Sy, A. L. de; Belgian Research advances. Nodular graphite theory. Amer. Foundryman, Jan. 1949. [2] Gatterer, A.; Quantitative Bestimmung kleinster Beträge von Zusatzelementen in einem Grundelement das spektralrein nicht erhältlich ist. Spectrochim. Acta 1941 **1** 512. [3] A.R.L.; The spectrographic analysis of ceramic materials. Spectrographer's News Letter II, No. 4, July 1947. Methods Development Section des Applied Research Laboratories, Glendale, Californie.

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 417 to 421. Pergamon Press Ltd., London

L'effet carbone dans l'analyse spectrographique des matériaux réfractaires

RAYMOND RICARD

Faculté Libre des Sciences de Lyon

(Received 5 November 1952)

Summary—The effect of adding graphite to mixtures of refractory powders volatilised in the crater of a carbon arc has been studied for various proportions of graphite; in general the lines of the less volatile elements Al, Mg, Si and Ti are amplified. This may be due to the reduction of the refractory oxides by the graphite, and also to the inhibition by the graphite of globule formation in the crater, resulting in more rapid volatilisation of the powder.

De nombreux auteurs ont signalé l'influence exercée par le graphite en poudre ajouté à des produits réfractaires divers [1]. Lorsqu'on introduit un tel mélange dans un arc à courant continu entre électrodes de graphite, on observe une augmentation d'intensité des raies de certains éléments. Bien que la variation d'intensité observée soit très importante, il ne semble pas que cet effet du graphite ait fait l'objet d'observations systématiques; cependant l'addition de graphite en poudre aux matériaux réfractaires est très souvent préconisée.

Mode opératoire

On a utilisé trois mélanges primaires, A, B, C, formés respectivement d'un émail, d'alumine pure, d'alumine pure et d'oxyde de titane, auxquels on ajouté du carbonate de cuivre (Tableau 1).

A l'aide de chacun de ces mélanges, on a préparé une série de nouveaux mélanges formés d'un même poids de A, B ou C et d'un poids variable de graphite.

Mélanges A1 à A8 contenant 200 mg de A et 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1200 et 1600 mg de graphite pur en poudre.

Mélanges B1 à B5 formés de B, 200 mg, et de 100, 200, 400, 800 et 1200 mg de graphite pur.

Mélanges C1 à C5, formés de C, 200 mg; et de 100, 200, 400, 800 et 1200 mg de graphite pur.

Tableau 1. Composition des trois mélanges primaires

		mg
A	Email 30	2000
	Carbonate de cuivre .	400
B	Alumine pure	2000
	Carbonate de cuivre .	400
C	Alumine pure	4000
	Oxyde de titane . . .	1000
	Carbonate de cuivre .	800

Pour chacun de ces mélanges, avec ou sans graphite, on a enregistré le spectre d'arc entre électrodes de graphite, en plaçant la substance dans un creux de l'électrode inférieure. Les conditions d'excitation ont été maintenues aussi constantes que possible.

Appareillage

Spectrographe type moyen, collimateur réglé pour 3000 Å; fente 40 μ, secteur à 6 échelons, de raison 2,51. Courant continu, intensité 8 amp.
Electrodes de graphite pur, soit du Carbone Lorraine, soit de *Johnson, Matthey et Cie.*
Plaques: Spectroguil u.v. lentes.

Traitement: Révélateur métol-hydroquinone; 3 min à 18—20°; lavage à l'eau, puis fixateur hyposulfite acide.
Photométrie: Photomètre visuel. On a déterminé soit les densités optiques des raies, soit les différences d'efficience.
Produits: L'émail 30 contient SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, MgO, Sb_2O_3, Na_2O, CaO, et un peu de fluor introduit sous forme de CaF_2.

Alumine Al_2O_3, pure de Merck; oxyde de titane, TiO_2, pur, contrôlés par analyse spectrographique.

Poudre de graphite obtenue à partir des électrodes «Specpure».

Carbonate de cuivre, obtenu par précipitation d'une solution concentrée de nitrate de cuivre pur, par le carbonate de soude R.P. Le précipité est lavé et sèché. Il n'est pas hygroscopique et se mélange très facilement aux diverses poudres utilisées.

Raies

On a mesuré les intensités des raies suivantes:

Spectres des mélanges A

Al 2568	Si 2631	Cu 2618
Al 2575	Ti 2956	
Sb 2598	Mg 2779	

Spectres des mélanges B et C:

Al 2568	Al 2652	Cu 2824
Al 2575	Al 2660	

Mélanges A

Les densités optiques des 7 raies mesurées sur les spectres des 5 mélanges A, A 2, A 4, A 6 et A 8, sont représentées dans les courbes des Fig. 1 et 2 lesquelles montrent très nettement l'influence du graphite. On a porté les densités optiques en ordonnées et les poids de graphite ajouté en abscisses.

Les deux raies de l'aluminium évoluent parallèlement; très faibles dans le spectre de l'émail pur elles sont très intenses dans les spectres des mélanges A 4, A 6 et A 8. Au contraire la raie de l'antimoine reste sensiblement constante; la raie du cuivre marque une légère diminution. Les trois raies du magnésium, du titane et du silicium ont une évolution assez semblable; elles subissent une augmentation d'intensité, mais beaucoup moins considérable que les raies de l'aluminium. L'aspect du spectre est donc profondément modifié par addition de graphite. Par exemple, la raie du cuivre 2618, la plus intense avec l'émail pur est au contraire la plus faible des raies étudiées dans le spectre de A 8; elle est cependant encore très intense. Il semble que l'addition d'une très grande quantité de graphite provoque finalement une diminution d'intensité; on voit que les densités dans le spectre de A 8 sont toutes un peu inférieures (sauf pour Ti 2956) à celles du spectre de A 6.

Enfin, on doit ajouter que *toutes* les raies d'un élément évoluent de la même façon; il s'agit bien d'un renforcement général du spectre d'émission de l'élément.

Pour préciser l'évolution des raies des divers éléments on a également enregistré les spectres des mélanges A, A 1 à A 8, avec le secteur à échelons. Sur ces divers spectres, on a déterminé les différences d'efficience $\Delta\varepsilon$, en prenant comme raie de comparaison Cu 2618 (on a reconnu par la suite que cette raie est un peu moins «stable» que Cu 2824 et Cu 2956). Les $\Delta\varepsilon$ mesurées sont reproduits dans les courbes des Fig. 3 et 4 montrent l'évolution des diverses raies en fonction des poids de graphite ajouté. Ces mesures confirment les résultats ci-dessus. Il semble que les

VOL. 5 1952/

courbes présentent un changement brusque de pente pour les mélanges 3 et 4; en particulier pour les raies Si 2631 et Ti 2956; toutefois les mesures ne sont pas assez précises pour l'affirmer. Pour les mélanges plus riches en graphite (A 5 à A 8), il se produit une véritable saturation de l'effet observé.

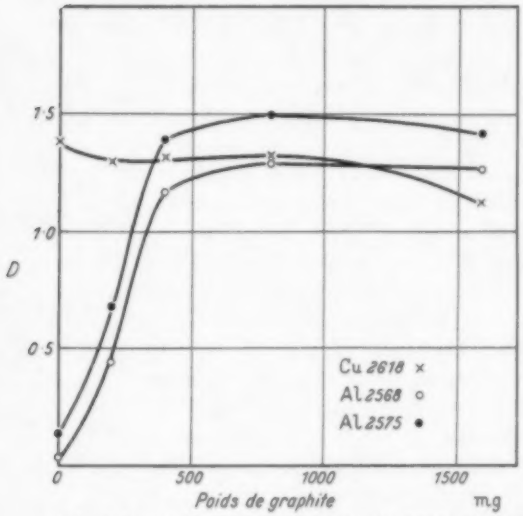


Fig. 1. Densités optiques des raies Cu 2618, Al 2575 et Al 2568, en fonction des poids de graphite.

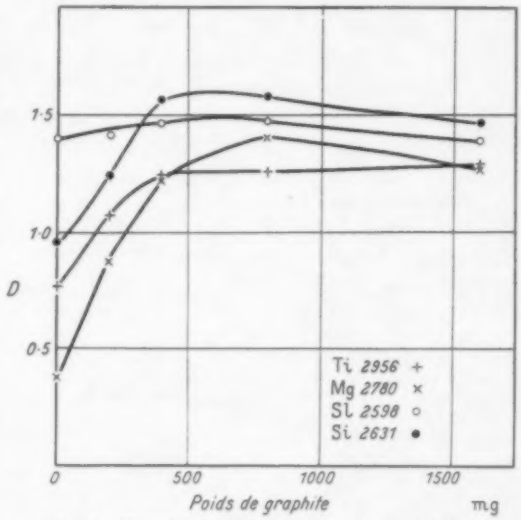


Fig. 2. Densités optiques des raies Ti 2956, Mg 2780, Sb 2598, Si 2631.

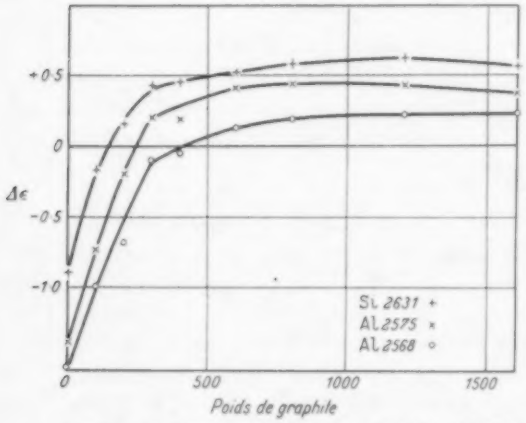


Fig. 3. Différence d'efficience: Si 2631, Al 2575 et Al 2568 (raie de comparaison Cu 2618).

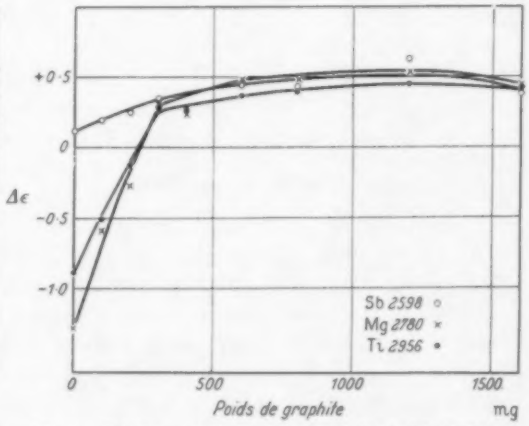


Fig. 4. Différence d'efficience: Sb 2598, Mg 2780, Ti 2956.

Mélanges B et C

Les spectres des mélanges B enregistrés avec secteur ont servi à étudier l'évolution des raies de l'aluminium lorsqu'on ajoute à l'alumine pure des quantités croissantes de graphite. Il est clair qu'une trace d'alumine présente dans le graphite ajouté ne peut expliquer l'effet observé qui est bien dû à une action spécifique du carbone.

Pour les 4 raies mesurées, Al 2568, Al 2575, Al 2652, et Al 2660, comparées à Cu 2824, les variations observées sont identiques: renforcement considérable sans tendance à la saturation (courbes 1, 2, Fig. 5).

Avec les mélanges C on a étudié l'influence d'un élément ajouté; on a choisi TiO_2 qui est fréquemment ajouté aux émaux en proportion élevée (jusqu'à 18%). Les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions que pour les mélanges B et on a étudié l'évolution des mêmes raies de l'aluminium.

On voit que l'influence de l'oxyde de titane est considérable en l'absence de graphite; la variation de $\Delta\varepsilon$ est sensiblement la même pour les 4 raies mesurées, soit 0,70, 0,66, 0,73 et 0,66; ces nombres sont pratiquement égaux, aux erreurs d'expériences près (il faut remarquer que ce sont des différences secondes!).

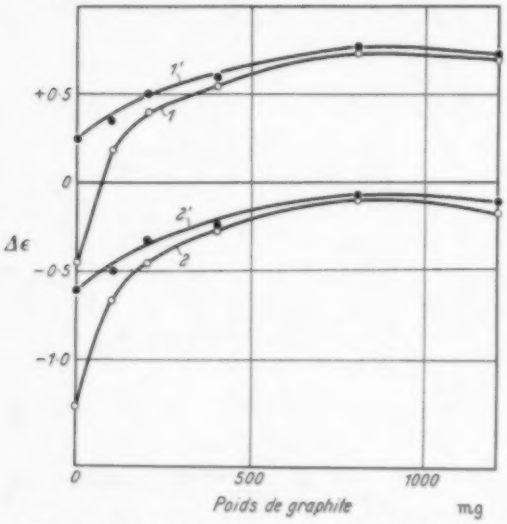


Fig. 5. Courbe 1: Al 2568. Courbe 1': Al 2568, mélange avec TiO_2. Courbe 2: Al 2575. Courbe 2': Al 2575, mélange avec TiO_2.

L'addition de graphite atténue l'influence de TiO_2 qui est pratiquement annulée pour les mélanges C4 et C5. Les courbes 1' et 2' de Fig. 5 montrent nettement l'évolution des raies de l'aluminium en présence de TiO_2: on voit que pour les mélanges C4 et C5 d'une part, B4 et B5 d'autre part, les intensités relatives des raies Al par rapport à la raie Cu 2824 sont pratiquement égales; l'addition d'une quantité suffisante de graphite a donc pour effet d'atténuer et même d'annuler l'influence cependant considérable de l'oxyde de titane.

Essai d'explication

Le renforcement considérable de la plupart des raies peut être expliqué par un effet physique auquel s'ajoute très probablement une action chimique du graphite.

En effet, lorsqu'on excite l'arc après avoir placé dans le creux de la cathode l'émail pur, on observe la formation d'un globule d'émail fondu qui se vaporise lentement à une température relativement basse, soit T_0, qui dépend essentiellement de la composition de l'émail. Il y a un phénomène très net de caléfaction; la paroi interne du petit creuset dans lequel se trouve le globule peut donc être portée à une température sensiblement supérieure à T_0. L'addition d'un produit à l'émail entraine une variation plus ou moins importante de T_0, ce qui entraine un changement de composition des vapeurs émises par le globule, donc une variation des intensités relatives des raies des divers éléments.

L'addition d'une quantité suffisante de graphite empêche la formation d'un globule; l'émail mélangé de graphite fond et se vaporise à une température T_1 beaucoup plus élevée que T_0. En raison de la conductibilité thermique du graphite, T_1 dépend surtout de la température des parois internes du creuset, donc du régime de fonctionnement de l'arc; la composition de l'échantillon ou ses variations ont alors une influence moindre.

T_1 étant supérieur à T_0 la volatilisation de l'émail est plus rapide, d'où résulte une augmentation de la concentration dans l'arc des atomes correspondants à un oxyde peu volatil comme Al_2O_3 ou TiO_2; l'effet est nul pour un oxyde très volatil tel que Sb_2O_3.

Mais l'action chimique du graphite doit être prise en considération; il y a réduction de oxydes réfractaires par le carbone; le métal formé est volatil, d'où augmentation importante du nombre des atomes de métal dans l'arc. Cet effet chimique est vraisemblablement prépondérant lorsque le poids de graphite ajouté est faible, par exemple mélanges A 1 et A 2.

Lounamaa [2] a observé l'effet inverse en ajoutant du graphite à WO_3 volatil, le métal formé W est en effet beaucoup moins volatil; il observe une simplification du spectre du tungstène.

Les oxydes volatils ou facilement dissociables, tels que Sb_2O_3 ou CuO ne sont pas affectés par l'une ou l'autre de ces actions; l'intensité des raies correspondantes reste sensiblement constante.

Conclusions

1. L'effet de l'addition de graphite sur le spectre d'émission de divers produits réfractaires (émail, alumine, mélange alumine et oxyde de titane) a été étudié d'une façon systématique. On a constaté un renforcement très important des raies de l'aluminium, un renforcement moindre des raies du titane, du magnésium, du silicium; les raies du cuivre et de l'antimoine gardent au contraire une intensité sensiblement constante.

2. L'étude des spectres des mélanges alumine-graphite et des mélanges alumine — oxyde de titane — graphite montrent très nettement l'influence de TiO_2 dont l'addition entraine une exaltation importante des raies de l'aluminium. L'addition de graphite atténue cette influence; avec une quantité suffisante de graphite les raies de l'aluminium ont la même intensité relative (raie de comparaison Cu 2824) avec ou sans oxyde de titane. Ce fait est d'une importance capitale pour l'analyse des matériaux réfractaires. Mais on ne peut évidemment pas généraliser cette conclusion; il faut étudier des mélanges plus complexes et voir dans quelle mesure l'addition de graphite atténue l'influence mutuelle des divers constituants

En terminant, je tiens à remercier Mademoiselle Fayolle Georgette, assistante au laboratoire de physique, qui a assuré l'éxécution de la plus grande partie expérimentale de ce travail.

Résumé

Étude systématique de l'influence d'une addition de graphite sur le spectre d'émission de produits réfractaires. On observe un renforcement des raies de certains éléments, Al, Mg, Si, Ti, que l'on peut expliquer par une action chimique du graphite (réduction des oxydes) et un effet physique, le graphite empêchant la formation d'un globule fondu dont la vaporisation est relativement lente.

Bibliographie

[1] Voir par exemple: Ahrens, L. H.; Spectrochim. Acta 1951 4 302.
[2] Lounamaa, N.; Spectrochim. Acta 1951 4 400.

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 422 to 425. Pergamon Press Ltd., London

A cutter for the preparation of carbon electrodes

R. O. Scott and A. M. Fraser

Macaulay Institute for Soil Research, Craigiebuckler, Aberdeen

(Received 13 November 1952)

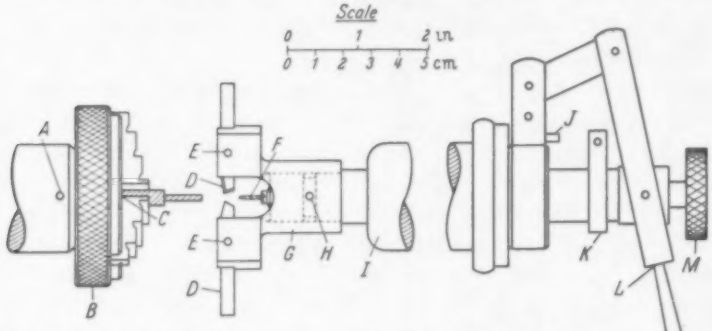
Summary—A tool for the preparation of carbon or graphite electrodes is described. This comprises a cutting head, on the lever tailstock of a lathe, which is fed to the rotating carbon. The outside diameter of the electrode is reduced, the end faced and the cavity drilled in one operation. Electrodes with 2.8 mm outside diameter and a cavity of either 0.8 or 1.0 mm diameter and 8 mm depth can be produced at the rate of about 100 per hour. Porous cup electrodes can also be machined with the same equipment, using a scroll type chuck to hold the electrode.

For the spectrochemical determinations carried out at the Macaulay Institute several shapes of carbon electrodes are cut in large numbers from 5·5 mm diameter carbon rods. The majority are of the cathode layer type with deep narrow borings of 8·0 mm depth and either 0·8 or 1·0 mm diameter, with an outside diameter of 2·8 mm. Porous cup electrodes of carbon, with a bore diameter of 3·2 mm ($\frac{1}{8}$ in.) and a base thickness of 0·6 mm, and pointed counter electrodes, are also required in considerable number.

Electrode cutters previously described in the literature are mainly of two types, one in which the cutter head is brought to the rotating carbon or graphite ([2], [6], [11], [13], [17]) and the other in which the carbon or graphite is fed into the rotating cutter ([1], [3], [4], [7], [8], [9], [10], [12], [14], [18]). The advantage of the rotating cutter type lies in the speed of operation, as the cutters run continuously and the carbon rods are inserted by hand. This type of cutter is mainly used for graphite electrodes, with bores of wide diameter and shallow depth. The machining of carbon electrodes with a deep narrow boring generally requires a more rigid set-up and, for this, one with the carbon rotating is more suitable. The apparatus described below is of this type and is a modification of that illustrated by Mitchell [11], which was designed originally for Professor V. M. Goldschmidt in Oslo. It is somewhat similar to that of Myers [12], and can be used for making practically any shape of electrode, including porous cups.

The apparatus, Fig. 1, consists basically of a small $3\frac{1}{2}$ in. centre lathe with a lever tailstock *I* to take draw-in collets, to which the cutter head *G* is fitted. The tailstock spindle has an adjustable stop ring *K* at the side remote from the headstock, to arrest spindle travel towards the headstock. The headstock, which holds the rotating carbon, is driven at 1500 r.p.m. by a totally enclosed clutch motor, by means of which instantaneous stopping and starting is achieved although the motor runs continuously. The headstock is fitted with a $2\frac{1}{2}$ in. scroll chuck, with which about an eighth of a turn of the large knurled closing ring *B* is sufficient to grip or release the carbon. A removable flat-ended stop *C*, 3·2 mm diameter, is fitted inside the hollow spindle of the headstock, 7 mm behind the front face of the jaws, and is held by a grub screw *A* on the back plate of the chuck.

The cutter head which fits on to the lever tailstock is shown in detail in Fig. 2a. The cutters, *D*, Fig. 1, which reduce the outside diameter of the electrode from 5·5 mm to 2.8 mm, are made from 4·76 mm ($\frac{3}{16}$ in.) square ground finish high speed



A. Set screw for headstock stop
B. Scroll chuck closing ring
C. Headstock stop (not visible)
D. Cutters
E. Cutter set screws
F. Drill and spot facing cutter in collet
G. Cutter head
H. Set screw for cutter head
I. Tailstock
J. Tailstock stop
K. Adjustable stop ring
L. Level of tailstock
M. Collet draw bar

Fig. 1. Electrode cutting apparatus (plan view).

steel. The edges of the cutters are ground with negative plan approach angles of about ten degrees, and plan trail angles of about fifteen degrees, the side and front clearance angles being about ten degrees. The tops of the cutters are left untouched, so that the front and leading edges can be re-ground without altering centre height. The two cutters are set so that one cuts first and takes about half the cut and the other finishes the cut, the adjustment being held by countersunk hexagon screws. The slots holding the cutters are milled so that the base of the left hand slot shown in the end view of Fig. 2a is central, and the base of the right hand slot is 4·76mm ($\frac{3}{16}$ in.) below centre, thus ensuring that the cutting edges are both central. The boring in the electrode, 8 mm deep and either 0·8 or 1·0 mm in diameter, is drilled and faced in one operation by a drill held in a spot facing cutter as shown in Fig. 2b, each drill size used having a facing cutter with an appropriate bore. The facing cutter is made from carbon steel hardened and tempered to a light straw after milling, the cutting edges being then sharpened with a hand oilstone; the drill is of high speed steel. The combination of drill and facing cutter is held in a 5 mm collet in the tailstock. The projection of the drill from the facing cutter determines the depth of the bore in the electrode, and that of facing cutter from the collet in

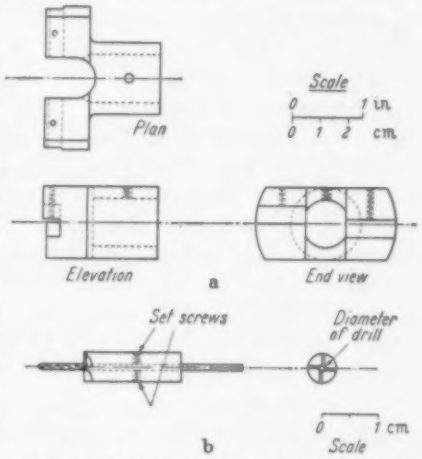


Fig. 2a and b. a) Cutter head. b) Spot facing cutter with drill.

the tailstock determines the length of the reduced portion of the electrode. A gauge of the type shown in Fig. 3 is used to reproduce accurately the distance by which the drill projects from the facing cutter, the drill being dropped into its appropriate hole, the facing cutter placed over the drill and the set screws tightened. The length of the reduced portion of the electrode is not critical, for an 8 mm deep bore it is between 13 and 13·5 mm.

In use the cutters, facing cutter and drill remain sufficiently sharp to machine 150 to 200 electrodes, after which the edges are resharpened. The cutting edges at the point of the drill are the most critical, and, for the 0·8 mm diameter drills in particular, should be examined under magnification to make sure that the cutting angles are equal and that there is back clearance.

It has not been found necessary to enclose the electrode while cutting. The finer particles of carbon dust are removed with an extraction fan whose $2\frac{1}{2}$ in. inlet is situated immediately behind the electrode being cut and as close as possible to it without interfering with the cutter head on the tailstock. The heavier particles fall into a tray on the lathe bed.

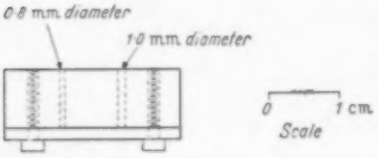


Fig. 3. Depth gange.

With the above set-up it is possible to make about 100 electrodes per hour, and over a period average 500 per day, with a loss of carbon of about 4 % including breakages and wastage while setting the cutters to size.

Porous cup electrodes can be made with the apparatus described as conveniently as by the methods described elsewhere ([5], [15], [16], [19]) which hold the carbon rod in a jig on the table of a drilling machine. Electrodes of 3·2 mm ($\frac{1}{8}$ in.) bore diameter and 0·6 mm base thickness are made by using an $\frac{1}{8}$ in. drill in the tailstock with the cutting head removed. The drill is initially adjusted so that the point touches the stop, *C* Fig. 1, in the headstock spindle when the tailstock spindle is against its stop. A spacer of 0·60 mm is then placed between the tailstock stop *J* and the stop ring *K*, so that the point of the drill is 0·60 mm from the headstock stop. To make a porous cup, the end of a piece of carbon is either sawn or turned flat, and this placed in the headstock chuck so that the flat end is against the headstock stop. The bore is then drilled out until the tailstock spindle stop ring *K* comes against the stop and spacer. A base thickness of 0·60 mm can be held to $\pm$0·01 mm with the above technique provided a scroll type chuck is used in which the jaws close at right angles to the spindle axis. With the Jacobs type drill chuck the jaws in closing move laterally and tend to push the carbon away from the stop, resulting in erratic base thickness.

Pointed counter electrodes are made with appropriate shaped cutters in the cutter head, the facing cutter and drill being removed.

The apparatus described has greatly speeded up the production of electrodes compared with that formerly used [11], the changes contributing most to this being the use of a lever tailstock in place of the usual screw type, and the instantantous stopping and starting obtained with the clutch motor.

The lathe is used solely for the preparation of carbon or graphite electrodes, thereby avoiding possible contamination from the metallic constituents of alloys. The

VOL. 5 1952/5

lathe is housed in a small room where no other operations are carried out: in an open workshop numerous sources of contamination exist.

References

[1] *Applied Research Laboratories*, Glendale, California. Catalogue No. 128, 1943. Motor driven electrode cutter and saw. No. 2380. [2] *Bausch & Lomb Optical Co.*, Rochester, N. Y. Catalogue D-20, 1952. Electrode Shaper No. 33-84-09. [3] CLAFFY, E. W. and SCHUMACHER, J. G.; Rev. Sci. Instrum. 1950 **21** 575. [4] EASTMOND, E. J.; J. Opt. Soc. Amer. 1944 **34** 621–622. [5] FELDMAN, C.; Analyt. Chem. 1949 **21** 1041–1046. [6] GOLDSPIEL, S. and LEVINE, H.; Bull. Soc. Applied Spectros. 1949 **4** No. 4, 9–10. [7] HAMPTON, R. R. and CAMPBELL, H. N.; J. Opt. Soc. Amer. 1944 **34** 12–20. [8] HODGE, E. S.; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1942 **14** 260. [9] *Jarrell-Ash Co.*, Boston, Mass. Catalogue April 1952. Jaco carbon electrode driller. No. 5000. [10] MAJORS, K. R. and HOPPER, T. H.; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1941 **13** 647–648. [11] MITCHELL, R. L.; Commonwealth Bur. Soil Sci., Tech. Communication No. 44, 1948. The spectrographic analysis of soils, plants and related materials. [12] MYERS, A. T.; Analyt. Chem. 1951 **23** 209–210. [13] MYERS, A. T. and BRUNSTETTER, B. C.; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1939 **11** 218–219. [14] OSHRY, H. I., BALLARD, J. W. and SCHRENK, H. H.; J. opt. Soc. Amer. 1942 **32** 677–680. [15] OWEN, L. E.; Analyt. Chem. 1950 **22** 1581–1582. [16] SIMONSEN, S. H.; Analyt. Chem. 1952 **24** 1233–1234. [17] SMITH, R. W. and HOAGBIN, J. E.; J. Amer. Ceram. Soc. 1946 **29** 222–228. [18] STRASHEIM, A.; Spectrochim. Acta 1950 **4** 2–7. [19] YOUNG, L. G. and BERRIMAN, J. M.; Admiralty Materials Laboratory, Holton Heath, Poole, Dorset. Report No. A/25M, 1950. Spectrographic determination of a major constituent.

OL.
5
2/53

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 426 to 435. Pergamon Press Ltd., London

A constant ratio method for spectrographic analysis by the Lundegardh flame technique

F. L. Ashton

Imperial Chemical Industries Ltd., Jealott's Hill Research Station, Bracknell, Berks.

(Received November 1952)

Summary—Certain refinements are suggested for the Lundegardh flame technique applied to the spectrographic analysis of soil and plant extracts.

A new method of evaluating results called the "Constant Ratio Method" is described, in which cobalt is used as an internal standard and a series of dilutions of the unknown is used. An internal standard line is selected with an intensity similar to that of the analysis line, and an intensity ratio curve is plotted for the unknown, from which the dilution required to give an intensity ratio of one is found. Standard solutions are used to find the concentration of the element which is required to give that ratio, and from this figure the concentration of the element in the unknown is calculated. In support of the principle on which the method is based, it is shown that there is a correlation between the coefficient of variation and the amount by which the intensity ratio differs from one.

Further refinements consist in the control of the acetylene supply by means of a flowmeter and the introduction of a condensing lens and concave reflector into the optical system.

The Standard Deviation of the method for Na and K is estimated to be 1·5%. This figure is based upon the variance within replicates carried on separate plates and it is contended that this is the only fair method of estimating spectrographic errors.

Introduction

The Lundegardh flame technique is generally regarded as being the most accurate of the methods used in quantitative spectrographic analysis. Coefficients of variation of less than 2% for triplicate determinations have been quoted [1] and the accuracy of the method is regarded with a complacency which is not extended to techniques based on other methods of exciting spectra. The technique has been extensively used at Jealott's Hill Research Station for the determination of exchangeable cations in soil and in the analysis of plant ash. At first the conventional line-background method as described by Mitchell [2] was used but this was soon abandoned in favour of an internal standard method. Even with this it was found impossible to obtain the accuracy claimed by other authors and a study was therefore made of their methods of computing error. These were often found to be based on the variance within a number of spectrograms all of the same solution and all carried side-by-side on the same plate. It is here contended that this method gives spurious results for it leaves out of consideration many possible causes of error.

A correlation was found between the size of the error and the amount by which the intensity ratio differs from one; this led to the development of a method here called the Constant Ratio Method which is based on the principle that the greatest precision is obtained when the analysis line and the internal standard line are of equal intensity.

The validity of this principle has been recognised by many authors and methods of quantitative analysis have been based upon it. In Mitchell's [2] "constant density" method the exposures required to give a particular density

are found for the analysis line, the internal standard line, and the background by means of a rotating sector. SANDERS [3] has suggested an ingenious procedure for the analysis of iron and steel, in which the analysis line is referred to two internal standard lines one stronger and one weaker than itself. Working curves (log. ratio *v.* log. concentration) are prepared from a separate plate, the log. ratio points are found on the corresponding working curves and are joined by a straight line, the concentration corresponding to zero log. ratio on this line is taken to be a weighted mean. He claims that this procedure makes plate calibration unnecessary. ARGYLE and PRICE [4] showed mathematically that, provided the two points fall on the straight line portions of their respective Hurter-Driffield curves, the results thus found will be independent of the plate γ. They also showed that only one internal standard line is necessary if a neutral step filter is used appropriately. The present method, however, appears to be the first attempt to apply the principle directly by finding the concentration of the unknown which is required to give a line equal in intensity to that of a given standard line, by the simple expedient of varying the actual concentration of the unknown in the source.

Two other refinements were introduced at the same time. The first of these improved the regulation of the flow of acetylene, for difficulties had arisen due to the partial blockage of the acetylene inlet by salts deposited from the spray. The second was the introduction of a condensing lens and a concave mirror into the optical system to increase line intensity and sensitivity.

It is believed that the adoption of these three refinements materially increases the accuracy of flame spectrography.

The constant ratio method

Outline of method

Cobalt is used as an internal standard, but working curves are not used in the conventional way. A series of dilutions of the unknown is prepared, each solution containing the same concentration of the internal standard. An internal standard line is selected with an intensity similar to that of the analysis line and the intensity ratios are plotted against the dilutions of the unknown. From this the dilution required to give an intensity ratio of one is found. Standard solutions are used to find the concentration of the element which is required to give that ratio and from this figure the concentration of the unknown is calculated.

Detailed procedure

Standard solutions—Slightly different standard solutions are used for soil and herbage analysis. The first step in preparing either series is to make up three stock solutions as follows:

For soil analysis

Stock solution SA: 0·1 M KCl; 0·008 M $MgCl_2 . 6H_2O$
SB: 0·0005 M $MnCl_2 . 4H_2O$; 0·025 M NaCl
SC: 2·5 % $CaCl_2 . 2H_2O$; 2 % $CoCl_2 . 6H_2O$

For herbage analysis

Stock solution HA: Same as SA
HB: 0·00025 M $MnCl_2 . 4H_2O$; 0·025 M NaCl
HC: 2·5 % $CaCl_2 \cdot 2H_2O$; 3 % $CoCl_2 . 6H_2O$.

The solutions are all made up in 0·5 N HCl.

Standard solutions are now prepared each containing the volumes given in Table 1 of the three stock solutions.

The volumes are in ml. Each solution is made up to 100 ml with 0·5 N HCl. As cobalt chloride is hygroscopic, the crystals are dried by rolling them between sheets of filter paper before weighing. If the same stock solution is always used for both standards and "unknowns" no error arises from this cause.

The calcium in the C solutions serves as a spectrographic buffer. It is possible that the method could be extended to include calcium estimations by incorporating calcium standards, and using another element as the buffer.

Preparation of soil and plant extracts—The standards described above are suitable for the analysis of ammonium acetate leachates from soils and HCl extracts from plant ash. The leachate from 20 g of soil is evaporated to dryness and, after the organic matter has been destroyed with hydrogen peroxide or nitric acid, the residue is taken up in hot water containing 1·25 ml conc. HCl. The ash of 1 g of oven-dried plant material is extracted by boiling in 50 ml of water to which 1·25 ml conc. HCl has been added. The insoluble matter is filtered off and the filtrate concentrated to about 15 ml. In each case the extract is transferred to a 25 ml flask and 5 ml of the stock solution SC or HC are added to it before it is made up to the mark. The flask is shaken and 10 ml of the solution are pipetted into a second 25 ml flask, 3 ml of stock solution SC or HC are added and the flask made up to the mark with 0·5 N HCl. 10 ml of this solution are diluted in the same way to give a third dilution. With plant extracts a further dilution is necessary to provide solutions sufficiently low in K and strong in Na for efficient measurement.

Table 1

Soil				*Herbage*			
Standard solution	*SA*	*SB*	*SC*	*Standard solution*	*HA*	*HB*	*HC*
S 1	25	0	20	H 1	30	0	20
S 2	20	2	20	H 2	25	5	20
S 3	15	5	20	H 3	20	10	20
S 4	10	10	20	H 4	10	20	20
S 5	3	15	20	H 5	5	25	20
S 6	0	20	20	H 6	0	30	20

Source. The air is supplied to the Lundegardh burner at a pressure of 2 atm from an air compressor through an air reservoir, held at 50 lb. sq. in. and a two-stage pressure regulator.

The supply of acetylene is controlled by means of both a flowmeter, consisting of a capillary tube between the arms of a U-tube, and a manometer. The acetylene pressure is first adjusted to 30 cm of water on the manometer, when the height of the water in both arms of the flowmeter is carefully marked. While the plate is being exposed the flow is kept constant by adjustments to the valve before each exposure, the pressure shown by the manometer being allowed to rise within limits. A sudden large increase in pressure would show a serious blockage of the jet, in which case it would be necessary to clear it.

Spectrograph optics. The spectrograph is a Hilger quartz prism instrument of medium dispersion. A quartz Hilger F 17 lens is placed on the optical bench at 14 cm from the slit, the centre of the flame at 27·5 cm and a 3 in concave mirror of 10 cm focal length is placed so that the flame occupies its centre of curvature. Thus the real image of the flame coincides with the flame itself and both are brought to a sharp focus on the slit by means of the lens. The tip of the image of the "blue cone" is kept about 4 mm above the slit and that of the reflected image the same distance below it.

The exposure period is 90 sec. Ilford Zenith plates are used and are developed for 6 min in metol-hydroquinone developer, ID 2, at 20° C.

A slit sufficiently narrow (approx 0·03 mm) to split the K 4044·1 : 4047·2 doublet and to divide the Mn 4030·8 : 4033·1 : 4034·5 triplet into two lines is used.

It is thought advisable to carry two sets of standard spectrograms on every plate.

Spectral lines. The analysis and internal standard lines which are used for determination of four elements are shown in Table 2. Two internal standard lines are given for each element; the fainter one is used when the concentration of the element is low and the stronger one when it is high. With intermediate concentrations an excellent check on results can be kept by using both internal standard lines.

Plate measurement and computation of results. The plate measurements are made with a Hilger non-recording microphotometer and the intensity ratios are worked out with a slide rule. The standard intensity-ratio curves are drawn and from each curve the concentration which

Table 2. Analysis and internal standard lines

Element	*Analysis line*	*Internal standard line*	
		Faint	*Strong*
Mn	4030·8	3978·5	3995·3
K	4044·1	3978·5	3995·3
Na	3302·3/9	3334·1	3395·4
Mg	2852·1	2841·0 (OH line)	3044·0

Note: There are no cobalt lines in the immediate vicinity of the magnesium line, and for a faint internal standard line it is necessary to resort to a conveniently placed line in the OH band system.

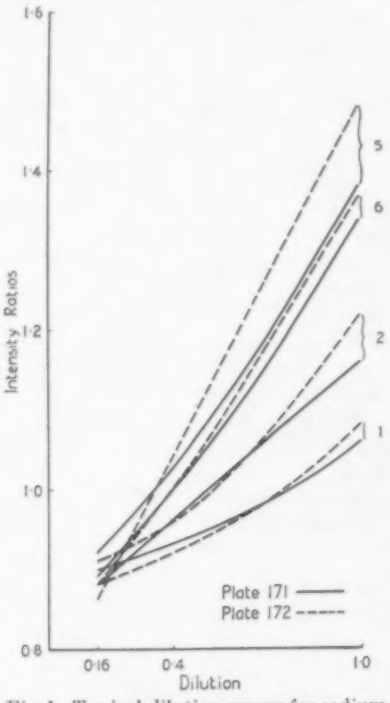


Fig. 1. Typical dilution curves for sodium in grass.

would coincide with a ratio of one is found; these are here referred to as the "index values". As there are two internal standard lines there are two index values for each element.

The dilution curves are drawn for the unknowns and the dilution which would correspond with a ratio of one is found for each sample, the dilutions being expressed as decimal fractions of the strongest solutions. The index value divided by the dilution gives the result of the analysis.

Example. In Fig. 1 some typical dilution curves for sodium in grass are given. Duplicate plates were prepared and both sets of curves are shown superimposed on each other, though normally they would not be drawn on the same graph. The index value was the same for both plates being 0·121 % Na_2O. The dilution for

ratio one of sample No 1 on plate 171 was 0·78, hence the result of the analysis on this plate was: $\frac{0{\cdot}121}{0{\cdot}78} = 0{\cdot}155\,\%\ Na_2O$.

The results of the analyses of these four samples on the two plates were as follows:

Sample No:	1	2	3	4	
Plate 171	0·155	0·237	0·347	0·303	% Na_2O
Plate 172	0·159	0·233	0·356	0·303	

Index values and ranges. In Table 3 the index values given by the standard solutions and the ranges which result from making the dilutions of the unknowns described above, are shown.

Table 3. Index values and ranges

Element	*Soil p.p.m. (20 g in 25 ml)*		*Herbage % (1 g in 25 ml)*	
	Faint	*Strong*	*Faint*	*Strong*
Mn				
Index value	1·5	6·0	0·04	
Range	1·5–9·4	6·0–37·0	0·04–0·62	—
K_2O				
Index value	36	112	0·09	0·31
Range	36–220	112–700	0·09–1·40	0·31–4·85
Na_2O				
Index value	40	100	0·13	0·42
Range	40–250	100–620	0·13–2·04	0·42–6·50
MgO				
Index value	12	54	0·03	0·15
Range	12–75	54–338	0·03–0·47	0·15–2·34
	3 dilutions		4 dilutions	

Concentrations outside the range. When the dilution curve of ratios based on the strong internal standard line lies wholly above the line of a ratio of unity, a further dilution must be made. This can easily be done, although it involves the use of second plate.

When, however, the ratios are based on the faint internal standard line and the dilution curve lies wholly below the line of unity it means that a stronger extract is required. Such an extract may be prepared from herbage but is not practical with soil leachates.

In all cases where the line of unity is not reached the dilution curve will be very flat, indeed it will at once be clear whether it is possible to make an estimate at all. If it is not, then the highest amount that can possibly be present in the sample can be found from the intensity ratio curve, and the result reported as being below the limit. If, however, a satisfactory dilution curve can be plotted it is better to avoid extrapolation by finding from the intensity ratio curve an index value for a ratio less than one. A ratio of 0·9 will probably extend the range to include all cases where estimation is at all possible, and a ratio of 0·9 cannot be said to differ greatly from one.

Discussion

The principle of the method

The method is based on the principle that the greatest precision is obtained when the intensity of the analysis line is the same as that of the internal standard line.

Although the principle has been recognised by some authors [5] no attempt to apply it to the Lundegardh technique has been reported. In the line-background method a ratio of one represents zero concentration of the element under consideration, and ratios which differ widely from unity must necessarily be used.

The scatter diagram, Fig. 2, is advanced in support of the principle. It was obtained as follows:

In the course of routine analysis four plates were prepared with the spectrograms of a set of six standard solutions carried twice on each plate. There were therefore eight replicate spectra for each solution available. The elements considered were K, Mn and Mg, and cobalt was used as an internal standard. For K and Mn two sets of intensity ratios were found, one with a dark and the other with a faint internal standard line. The mean ratio of the eight determined for each solution was found in each case and its standard deviation and coefficient of variation computed from the seven degrees of freedom.

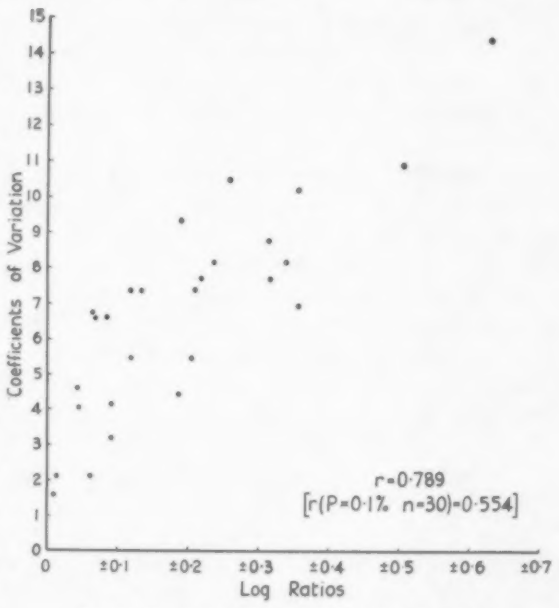


Fig. 2. Scatter diagram. C.V.'s *v.* log ratios.

In Fig. 2 these coefficients have been plotted against the logarithms of the mean ratios and it will be seen that the correlation of the error with the amount by which the ratio differs from unity is obvious.

Background corrections are always troublesome and frequently incorrectly applied. It is now generally agreed that they cannot be made unless the plate characteristic curve is first plotted and the opacities of line and background converted to actual intensities by means of it. All such corrections for background necesarily involve extra time and labour, and, moreover, although there is no doubt that modern methods of background correction greatly increase the accuracy of spectrographic analysis, they are still based ultimately upon the assumption that the uncorrected intensity of a line is the arithmetical sum of the intensities of line and background, an assumption which at best can be only approximately correct. A virtue of the present method is that it avoids the question of background correction altogether, for, as MITCHELL [2] says: "a background correction is not necessary if internal standard and analysis lines are of equal intensity".

The standard solutions

The composition of the standard solutions has been evolved by trial and error over two years of working. They are used to find the concentrations of the elements required to give intensity ratios of one. In all cases (except one) they give analysis lines both fainter and stronger than two selected internal standard lines, one of which is stronger than the other, and it is possible to plot two intensity ratio curves for each elements in which the ratio of one is interpolated between two points on the curve. This required careful adjustment of the quantities and dilutions used and it does not follow that they will be satisfactory with a different instrument and different working conditions.

The exception referred to above is in the case of manganese in the herbage set of standards, when the use of the stronger internal standard line was judged unnecessary owing to the low concentration of manganese in herbage.

Standardisation of the acetylene supply

The usual method of standardising the acetylene supply in the Lundegardh flame technique is by means of a reduction valve and a manometer, it being assumed that if the pressure recorded by the manometer is kept constant the acetylene is being supplied to the burner at a constant rate. However, in the ordinary Lundegardh burner the acetylene jet is situated directly in the path of the spray and may become encrusted with salts, when a strong solution is sprayed into the flame, thereby reducing the flow of acetylene supplied at constant pressure. This effect has been mentioned by McClelland and Whalley [6] who suggest that it may be prevented by wetting the acetylene.

In early work at Jealott's Hill the reduction in acetylene flow from this cause was found to introduce serious errors when many exposures were made on one plate. The spectra became progressively fainter and showed a corresponding decrease in contrast. For example: when a series of standard spectrograms were photographed four times on one plate the highest cobalt-potassium intensity ratio was successively reduced from 6·60 through 6·05, 5·85 to 4·71. Moreover, wetting the acetylene was found to be ineffective.

The flowmeter, introduced between the manometer and the reduction valve, showed clearly that the flow did actually decrease while a plate was being exposed. When the flow was kept constant, the pressure being adjusted as necessary, consistent spectrograms were obtained.

The condensing system as a means of increasing line intensity

The condensing lens was introduced into the optical system to increase the intensity of the Mn and K lines in the spectra of soil leachates, for it had been found that with the conventional system these lines were sometimes too faint for efficient measurement. For faint K and Mn lines, increases of roughly 30% opacity were obtained whereas the opacity of the background in their vicinity was increased by less than 10%. With these two elements a general increase in sensitivity was also obtained over the whole range of intensity ratios.

With the system adjusted as described above, the ultra violet-light will be brought to a focus short of the slit and the intensity distribution along the spectrum

will be altered. However, provided that the positions of the burner, lens and mirror on the optical bench are not changed during the exposure of a plate, it cannot affect the precision of results. The system achieved its object of bringing up faint K and Mn lines, but was found to have no effect at all upon the Mg line at 2852·1, and this may be partly due to the fact that the ultra violet was not in sharp focus at the slit In the type of analysis for which the system was used there was never any difficulty due to too faint magnesium lines, but if the analysis of samples comparatively low in magnesium should be required there is no reason why the position of the lens should not be altered accordingly, though to obtain the best results in the ultra-violet a mirror silvered on the front would be essential. The condensing lens therefore makes it possible to adjust to a certain extent the intensity distribution to suit the analysis being made.

When the condensing lens is used the flame is kept well away from the slit of the spectrograph and cannot possibly heat or corrode it; this by itself is a considerable advantage.

Slit width

The narrow slit is contrary to the usual practice but is preferred because it was found that when faint lines are deliberately made diffuse they become difficult to measure. More than one minimum galvanometer deflection may occur while the wide region over which the line is spread is being traversed. With the narrow slit it is possible to keep to the same line throughout, and the K line 4044·1 and the Mn line 4030·8 are to be preferred because they are the most sensitive in each case. The narrow slit also decreases background. One of the reasons for using the wide slit was to increase the background so that it could be used as a standard in the line-background method; when an internal standard is used it is better to reduce background to a minimum.

Precision of the Constant Ratio Method

An opportunity to test the precision of the method occurred when potassium and sodium determinations were made on 54 samples of herbage. The method was used as described above with four dilutions of each extract. Nine unknowns and two sets of standards were carried on each plate. As it had been decided that a fair estimate of the error could not be made unless the replicates were on separate plates, duplicate plates were prepared for each batch of nine estimations making a total of twelve plates in all. The standard deviations were obtained by combining all the error variances within the duplicate determinations. Thus there were 108 determinations, 54 means and consequently 54 degrees of freedom available for the error estimate in each case.

The results were as follows:

Element	*Mean %*	*S.D.*	*C.V.*
K_2O	2·734	±0·0386	1·41 %
Na_2O	0·2707	±0·0040	1·48 %

The error is of much the same order for K as for Na and a round figure of 1·5 % may be taken as a fair estimate of the standard error of a single estimation in each

case. Corresponding figures are not yet available for other elements or for soil analysis. Many analyses have been made by the method, but not since the latest refinements have been incorporated.

Comparison with other methods

It is practically impossible to make a fair comparison of the S.D. of the method with those quoted by other authors, because their methods of computing error are different from that used in the present investigation.

Many authors quote figures to illustrate reproducibility but do not provide sufficient degrees of freedom to make a reliable estimate of the error possible. They frequently make references to a "percentage error" without stating whether the figure is a genuine coefficient of variation or has not been found by statistical methods at all.

The lowest errors computed statistically are those quoted by Cholak and Hubbard [1]: 3·2% for K and 2·95% for Na, the figures being S.E.'s of single estimations. They used cobalt as an internal standard and corrected for background. The errors were computed from the variance within 20 replicate spectrograms all of the same solution and all carried on the same plate. This method is typical of the methods usually employed to compute error in spectrographic work.

It may be argued that, as three spectrograms are required for the plotting of a dilution curve in the Constant Ratio Method, every result from it must be regarded as a mean of three, and that the S.D.'s of other methods must be divided by $\sqrt{3}$ before a fair comparison of the errors involved can be made. It is here contended that such a procedure would be grossly unfair to the Constant Ratio Method (if the S.D.'s were computed by the method mentioned above) for three reasons:

1. Errors in spectrographic analysis arise not only in the estimation of the intensity ratios themselves but also in the preparation of the working curves. When the S.D. is based on the variance within a number of replicate spectrograms all carried on the same plate, the contribution of the working curve to the error is kept out of consideration. The error is only fairly estimated when it is based on the variance within replicates each of which has been made on a different plate and is based on the working curve of its own plate. The error will then include any variation there is between working curves as well as that between the replicate spectrograms.

2. If a single solution is used for the preparation of the replicate spectrograms, errors arising from a possible difference between the slope of the working curve and that of the dilution curve will not be included in the error estimate. It is usually found that if determinations are made on different dilutions of an unknown, the agreement between the results is not so close as it is between replicate results all from the same solution. The Constant Ratio Method was developed in the first instance because this discrepancy had been noted.

3. It was shown above that the error is correlated with the amount by which the ratio differs from one. If a single solution is used, the computed error is that of one particular ratio only. When the solution is selected because it lies somewhere in the middle of the range, as is usually done, and an internal standard is used the ratio used for the estimate of error will not differ greatly from one. It

is clearly not permissible to quote this figure as the error of results which lie at either extremity of the range.

If this is admitted, the only fair estimate of error is one obtained by combining the variances within replicate determinations on a large number of unknowns, the results of whose analyses vary greatly and extend over the whole range. This was the method used in the present investigation.

It may be concluded therefore that, since the S.D.'s quoted by other authors do not include variance from the very sources of error that the Constant Ratio Method was designed to eliminate, the S.D. of 1·5% compares very favourably with their figures.

Acknowledgement. The author's thanks are due to Mr. J. H. Dunn for his helpful criticism and advice.

References

[1] Cholak, J. and Hubbard, D. M.; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1944 **16** 728. [2] Mitchell, R. L.; Commonwealth Bureau of Soil Science. Tech. Comm. 1948 4435. [3] Sanders, C.; J. Soc. Chem. Ind. 1948 **47** 185. [4] Argyle, A. & Price, W. J.; J. Soc. Chem. Ind. 1948 **47** 187. [5] Nachtrieb, N. H.; Principles and Practice of Spectro-chemical Analysis, 1950 106. [6] McClelland, J. A. C. and Whalley, H. K.; J. Soc. Chem. Ind. 1951 **60** 288.

VOL.
5
52/53

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 436 to 451. Pergamon Press Ltd., London

Short period spectral intensity measurements

D. W. Steinhaus, H. M. Crosswhite and G. H. Dieke

The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland

(Received 17 October 1952)

Summary—Details are presented for the construction and testing of an automatic switch interposed in a spectrograph between multiplier phototube and recorder. The switch transmits the signal only during a short time interval, the length of which can be varied as well as the delay after an initiating signal. This device is useful for the investigation of repetitive phenomena such as sparks and is capable of giving a time resolution of half a microsecond and can handle intensity ratios of more than 10^4 tc one. It eliminates much of the background noise.

The ability of this device to select only the arc-like portions of individual spark discharges makes it possible to combine the reproducibility of the controlled spark with the sensitivity of the direct current arc.

1. Introduction

The spectrum of rapidly varying discharges such as sparks or alternating glow discharges changes with time not only in absolute intensity, but in many cases the relative intensities of the individual spectral lines also change. Large changes may occur in a few microseconds.

In order to follow such quick changes, a number of devices have been used in the past, such as rapidly moving film, first used by Schuster and Hemsalech [1] for the study of spark spectra. Very high time resolution can be obtained with Kerr cell shutters [2–6]. Rotating mirrors have also been used extensively [7–10] for qualitative studies of the spark behavior. More recently modern phototubes together with the cathode ray oscillograph have provided a convenient way to obtain high time resolution [11].

Although the cathode ray oscillograph is well suited for quick qualitative surveys, it has a number of disadvantages when more accurate measurements are desired. The deflections are relatively small and the scale is not strictly linear. This greatly impedes the accuracy. Furthermore, the fluctuations of the trace are considerable, particularly when short time intervals and weak intensities are involved. As these fluctuations are due to the corpuscular nature of electricity, nothing can be done about them except averaging a large number of individual traces. The labor of doing this in the ordinary way is prohibitive.

The techniques described in this paper were developed chiefly to overcome the shortcomings of the simple oscillograph tracings. The principle of doing this is quite simple. If the light of a spectrum line falls on the sensitive surface of a photocell and the photocurrent is transmitted through an amplifier to a recording device, the observed results will be a time average of the photocurrent. The time over which the averaging takes place is determined by the inertia of the recorder, the electrical time constant of the amplifier or any part that has inertia. The particular component having the slowest response will determine the averaging time.

If a shutter interposed between a light source and a recorder transmits the signal only during a definite time interval, the averaging will take place only

over this interval. The shutter may be a mechanical shutter like a rotating sector before the slit of the spectrograph or an electro-optical shutter (Kerr cell) or it may be an electronic shutter (switch between phototube and recorder).

In work described previously [12] the switching was accomplished by removing the voltage from the photomultiplier tube and making it thus insensitive except for the desired sensitive time interval. While this is in general satisfactory, the sudden application of fairly large voltages brings with it transient problems which may be troublesome. For this reason, the equipment described in the present report accomplishes the switching by leaving the voltage on the photomultiplier tube unchanged and sensitizing the amplifier immediately following the phototube for the desired time interval. Outside this sensitive interval the signal is not transmitted. The circuit may be so arranged that the length of the sensitive interval can be varied between wide limits. Also the instant when the sensitive interval begins may be chosen at will.

Another step is required to make this scheme practicable. A single photocurrent pulse transmitted to the recorder will usually not be enough to make a measurable impression, or, if it can be observed, there would be no advantage over a single oscillograph trace. For this reason, the light phenomenon is repeated many times. This can be done very easily for a spark discharge and is done, in fact, with all the conventional spark sources. If the breakdown of the spark is used as a triggering signal and the sensitive interval is left unchanged, the recorder will average over all successive sparks, and in this way will automatically reduce the fluctuations which are so troublesome in a single oscillograph trace. The recorder will thus measure the intensity averaged over many successive sparks, during a definite small time interval. In some typical applications the width of the transmitting interval was about one microsecond, the repetition rate about 240 per second, and the time constant of the recorder a little over one second. With such an arrangement the noise should be reduced by more than a factor of 15 compared to a single trace. This was found experimentally to be true.

The instrument can be used conveniently in two ways. First the sensitive interval can be kept fixed and the wave length changed by having the phototube scan the spectrum. This produces the spectrum of the light sources taken at a definite time after spark breakdown. The position of the interval on the time axis may then be changed and the spectrum will be recorded at a different time. Examples of this application are shown in Figs. 7 and 9. The second way of using the equipment leaves the wave length constant and continuously changes the position of the sensitive interval. This can be done easily by attaching a motor drive to the potentiometer rheostat which controls the position of this interval. In this way, the intensity of a single wave length is recorded as function of the time but averaged over many sparks. An example of this application is given in Fig. 10. When the instrument is used in this way, it may be called a time microscope, because the time scale of a few microseconds is expanded into several minutes.

It has been found that the equipment may be used over an intensity range of more than 10^4 to one and that a time resolution of half a microsecond can be achieved without undue difficulties. As the instrument in its present form is reliable and easy to operate, many problems involving the variation of intensities of spectral lines with time can now be attacked which were out of reach with the

more cumbersome older methods. When used with a conventional spark, it has a number of advantages for spectrochemical analysis as it combines the reproducibility of the controlled spark with the sensitivity of the arc.

2. Construction of the electronic shutter

The electronic shutter can be used with any spectrograph equipped for photoelectric recording. To use the device as a time microscope, fixed phototubes may be used, but to get the full benefit of the equipment there should be provisions for scanning the spectrum. It is immaterial whether the scanning is accomplished by moving the phototube along the focal curve or by rotating the grating or prism while keeping the phototube fixed*. The output of the phototube is fed into a recorder, which in our investigation was a *Leeds & Northrup* electronic recorder with a full scale sensitivity of 2 microamperes and a response time of about one second. The spectrograph, phototube and recorder are used in the usual manner [14] except that the electronic switch interposed between the phototube and recorder must be adjusted for the desired transmission interval. The beginning of the transmission interval is determined by an adjustable delay after a given initiating signal. The length of the transmission interval can be varied between wide limits. The initiating signal and therefore the switching operation can be repeated many times per second. The instrument will record the average of as many pulses as occur within an interval equal to its time constant. If this number remains constant, an ordinary current measuring instrument may be employed. If this is not the case, a ratio recorder must be used and as the comparison signal may be taken a fraction of the total light of the source. The action of the switching device is the same as if a shutter had been interposed between the light source and the phototube. For this reason, it is sometimes called an electronic shutter.

The diagram of the circuit is given in Fig. 1. The light intensity to be measured is converted by the photomultiplier tube into an electrical current. The preamplifier increases this current and sends it to the electronic time switch. The current pulses from the switch are amplified by an alternating current amplifier and rectified by a 60 cycle vibrator when a 60 cycle source is used. This current, which is proportional to the intensity, is finally recorded. The electronic switch is normally "off", *i.e.*, the signal is not transmitted. In order to turn it "on" a pulse is first sent into a trigger circuit. In the case of a spark source**, a wire near the spark circuit picks up enough of a triggering signal. The trigger circuit delivers a unidirectional negative pulse to either of the two multivibrators selected by switch S_1. If the closing time of the switch is to be delayed, this negative pulse goes to the delay multivibrator. The delay multivibrator generates a pulse of length equal to the desired delay time. The trailing edge of this pulse triggers the pulse length multivibrator. The pulse length multivibrator produces a pulse

* For most of the present investigations a special two meter grating spectrograph was used. Details of this are given in a report "Short Period Investigations in Spark Discharges". Those who are interested in the details of the spectrograph may obtain a copy by writing to the authors.

** Any spark source with good reproducibility may be used. For most of the work carried out with the electronic switch a spark source with an air interrupter was found very adequate. For details see the report referred to above. See also a forthcoming publication by the present authors in J. Opt. Soc. Amer. entitled "Short Period Investigations in Spark Discharges".

VOL. 5 1952/

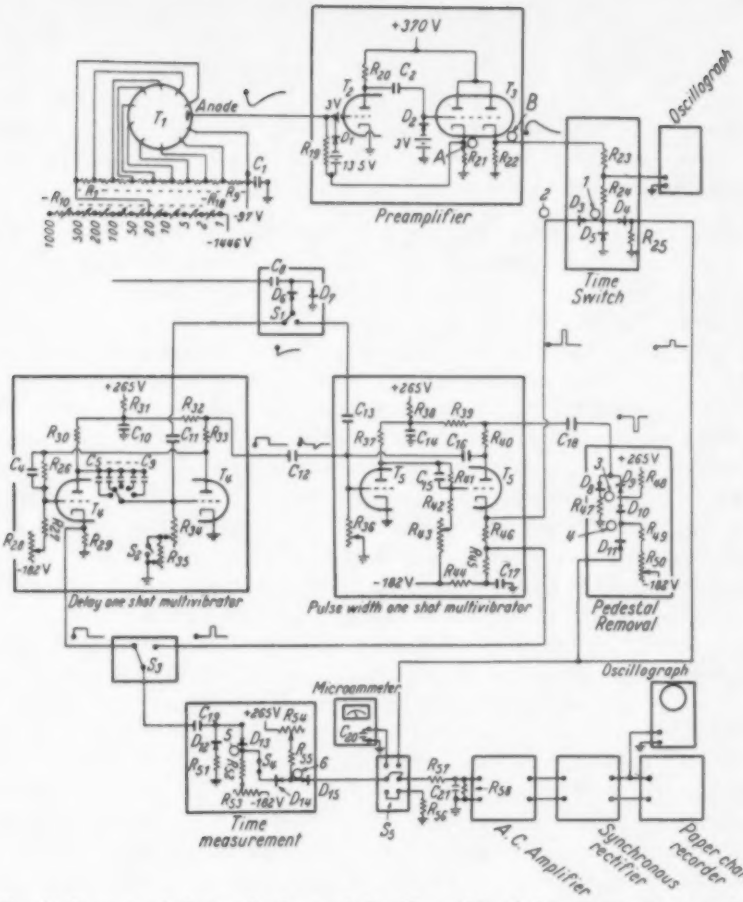


Fig. 1. Circuit diagram of electronic time switch. The value of the components are given below:

C_1	0·01 mfd	D_1	3 IN 54's	R_1	470 K	R_{22}	4·7 K	R_{43}	100 K
C_2	0·22 mfd	D_2	IN 34	R_2	470 K	R_{23}	5 K	R_{44}	22 K
C_3	0·02 mfd	D_3	IN 54	R_3	470 K	R_{24}	2 K	R_{45}	1 K
C_4	15 mmfd	D_4	IN 54	R_4	470 K	R_{25}	5 K	R_{46}	4 K
C_5	2000 mmfd	D_5	IN 54	R_5	470 K	R_{26}	86 K	R_{47}	1 K
C_6	750 mmfd	D_6	IN 34	R_6	470 K	R_{27}	100 K	R_{48}	100 K
C_7	250 mmfd	D_7	IN 34	R_7	470 K	R_{28}	100 K	R_{49}	1000 K
C_8	50 mmfd	D_8	IN 54	R_8	470 K	R_{29}	1 K	R_{50}	1000 K
C_9	15 mmfd	D_9	IN 54	R_9	470 K	R_{30}	10 K	R_{51}	1 K
C_{10}	40 mfd	D_{10}	IN 54	R_{10}	3000 K	R_{31}	20 K	R_{52}	35 K
C_{11}	15 mmfd	D_{11}	IN 54	R_{11}	1000 M	R_{32}	22 K	R_{53}	100 K
C_{12}	15 mmfd	D_{12}	IN 54	R_{12}	750 K	R_{33}	30 K	R_{54}	100 K
C_{13}	15 mmfd	D_{13}	IN 54	R_{13}	740 K	R_{34}	1000 K	R_{55}	50 K
C_{14}	40 mfd	D_{14}	IN 54	R_{14}	900 K	R_{35}	100 K *	R_{56}	35 ohms
C_{15}	15 mmfd	D_{15}	IN 54	R_{15}	700 K	R_{36}	500 K	R_{57}	35 K
C_{16}	30 mmfd			R_{16}	650 K	R_{37}	50 K	R_{58}	1000 K
C_{17}	40 mfd	T_1	IP 28	R_{17}	600 K	R_{38}	20 K		
C_{18}	0·22 mfd	T_2	½-12 AX 7	R_{18}	1100 K	R_{39}	1 K		
C_{19}	1 mfd	T_3	12 AX 7	R_{19}	100 K	R_{40}	10 K		
C_{20}	1 mfd	T_4	12 AU 7	R_{20}	100 K	R_{41}	86 K		
C_{21}	750 mmfd	T_5	12 AU 7	R_{21}	4·7 K	R_{42}	100 K		

* Motor driven variable resistor.

of length equal to the desired transmission interval of the switch. This pulse is sent to, and operates, the electronic time switch. If the "on" time of the switch is to come at once, the switch S_1 is set so that the negative trigger pulse is sent directly to the pulse length multivibrator. The construction and function of the various parts are described below.

a) *The photomultiplier tube and the sensitivity control.* Any one of the different types of photomultiplier tube may be used. The light sensitivity adjustment for the whole system is made by changing the voltage per dynode (pins 1 through 8) on the photomultiplier tube in fixed steps. This method of sensitivity control is chosen instead of changing the phototube load resistor R_{19} in order to keep the pre-amplifier input circuit simple. The added wires and switch would have increased both the capacity and the chances of more pick-up from the spark electrical radiation. Another reason for changing the voltage per stage is to make sure that the saturation limit of the photomultiplier tube is not exceeded, since extremely high instantaneous light intensities are sometimes encountered. The voltage between dynodes 9 and 10 is fixed at 97 volts. Ten different sensitivity ranges (1; 2; 5; 10; 20; 50; 100; 200; 500; 1000) are provided. The dynode voltages per stage for the particular tube used (type IP 28) are: 144; 130; 114; 103; 93; 81; 73; 67; 60; 54. These are set by adjusting the variable resistors R_{10} through R_{18} so that the desired sensitivity is obtained. The sensitivity calibration is carried out by sending a light signal (spark light) onto the photomultiplier tube, with the output current of the tube going directly into the alternating current amplifier. In this case the input to this amplifier contains the load resistor of the photomultiplier tube. Ten different precision resistors are provided (10^6; $5 \cdot 10^5$; $2 \cdot 10^5$; 10^5; $5 \cdot 10^4$; $2 \cdot 10^4$; 10^4; $5 \cdot 10^3$; $2 \cdot 10^3$; 10^3 ohms), any one of which can be used as the load resistor. It is known that the current output of the photomultiplier tube is directly proportional to the light intensity falling on the photocathode up to a certain saturation level (about 10 milliamperes). The light intensity is therefore adjusted to give approximately full scale deflection on the recorder with the sensitivity adjustment on the 1 range, with the 1000 ohm load resistor, while care is taken that the current is far below the saturation level. Then the sensitivity adjustment is changed to the 2 range and the 2000 ohm load resistor is used. If the sensitivity control is correct the recorder will read the same value as before. In this way all ten of the ranges are calibrated. Occasional checks of this calibration are made. It should be mentioned here that the calibration seems to be dependent upon the position of the light spot on the photocathode. The calibration is carried out with the photomultiplier tube in place and with the same spark source as used for the recording of the data.

b) *The pre-amplifier.* The pre-amplifier connects the photomultiplier tube with the electronic time switch. Although there is no voltage amplification as such in the pre-amplifier, the reduction in the effective input capacity by a factor 50 allows the use of a higher phototube load resistor than would otherwise be possible with the same high frequency limit. In addition, its purpose is to match better the high impedance of the photomultiplier tube to the somewhat lower impedance of the crystal diode into which the signal is fed, and it inverts the signal as required by the switch.

VOL.
5
1952/

The output of the pre-amplifier comes from the cathode of the second half of tube T_3 which is connected as a cathode follower. The reason for this arrangement in preference to taking the output signal from point A, is the action of the electronic time switch. When this switch goes on, a pulse is sent back to the pre-amplifier. This circuit is used to isolate the feedback part of the pre-amplifier, where the pulse from the electronic time switch could cause trouble.

The requirements of the electronic time switch make it necessary that the output of the pre-amplifier be a D.C. positive signal above a well defined positive reference voltage. To comply with this requirement, the D.C. restoring circuit, consisting of a battery and a IN 34 germanium diode D_2 is connected to the grids of tube T_3. The non-linearity of the tubes and the D.C. restoring system are made negligible by the 100% voltage feedback circuit. As far as can be determined the action of the D.C. restorer is perfect, since no undershoot of the output signal has been detected even after very large signal currents.

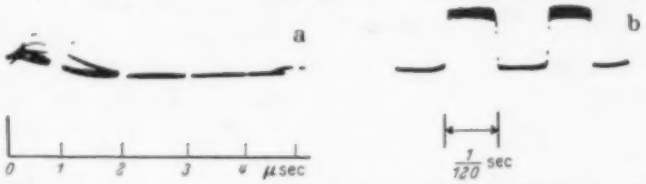


Fig. 2. Oscillograph traces of the output of the pre-amplifier for the high (a) and low (b) frequency test.

To keep the maximum output signal level below a pre-determined level (about 13 v) the clipping circuit, consisting of a battery and a germanium diode D_1 is placed across the input resistor. This is necessary to protect the pre-amplifier from an overload and to make sure the switch does not pass any of the very large early time signal when the very low signals at later time intervals are to be measured. This will be discussed in more detail later.

The values of the various components have been chosen so that the desired frequency bandpass is obtained. To test the high frequency response an input signal consisting of very sharp current bursts is used. To obtain this signal the photomultiplier tube sensitivity is turned to its highest setting. With no light on the phototube the current from it will consist of a random distribution of very short (about 10^{-8} sec) high current bursts due to individual thermal electrons ejected from the cathode. The output of the pre-amplifier for this input signal is observed on an oscillograph triggered by the current bursts. A picture of the oscillo raph screen for several of these current bursts is shown in Fig. 2(a). The time markers are one microsecond apart. Part of the observed delay in the signal rise is due to a $\frac{1}{2}$ microsecond delay circuit in the oscillograph. If this is taken into account, the delay in the signal maximum due to the pre-amplifier is found to be about one-third of a microsecond. The decay time constant of the output signal is seen to be a little larger than half a microsecond.

To test the low frequency response, a 60 cycle square wave input signal is used. To obtain this signal the photomultiplier tube is illuminated by a tungsten lamp which is excited by a battery, with a 60 cycle chopper between it and the photomultiplier tube. Again the output of the pre-amplifier is observed on the oscillograph screen, a photograph of which is shown in Fig. 2(b). The drop in signal level for the 1/120 of a second while the light is on the phototube is very small. To test this more precisely a square wave of lower frequency should have been

used, but then the reduced low frequency response of the oscillograph would have prevented an accurate determination. In any case this test shows that the low frequency limit is much better than necessary for proper reproduction of the desired data.

c) *The electronic time switch.* This switch, normally "off", is turned "on" for the desired time interval by means of an electrical pulse that comes from the pulse length multivibrator. The switch will turn "on" or "off" in less than 0·2 microsecond. The switching properties of this circuit are due to the use of germanium diodes, the properties of which are illustrated in Fig. 3. The circuit used here is an elaboration of a scheme discussed by Chance, Hughes, MacNichol, Sayre, Williams [13]. The extra complications arise out of the requirements of our system as compared to the usual application of presenting the information to an oscilloscope. The switch operates in the following manner: If point 1 is positive, the switch is "on" and the signal from the pre-amplifier goes through diode D_4 to the amplifier and recorder. Thus by control of the voltage at point 1 the switch can be turned on or off. The switch should be "on" during the desired interval only. To keep the switch "off", point 1 is connected to a negative potential through diode D_3 and resistors R_{44}, R_{45}, R_{46}. The current through this branch is made large enough so that the maximum possible current from the pre-amplifier (its maximum value is determined by the clipping voltage) cannot make point 1 positive. When point 1 is negative, some reverse current will pass through diode D_4. No harm is done if this is steady since the A.C. amplifier is insensitive to steady currents. But, because of the varying signal from the pre-amplifier, it is not steady. To keep the reverse current variations low, diode D_5 is inserted between point 1 and ground. As far as can be determined the reverse current variation with diode D_5 in the circuit, is negligible. It would have appeared as signal on the recorder with the switch "off" all the time. No such signal was ever detected even for very large and long input signals. Diode D_5 causes no trouble when the switch is "on" (point 1 positive) as then current cannot go through it. To turn the switch "on", the connection to a negative potential must be removed. This is done by means of a positive pulse applied at point 2. This pulse is made large enough so that the potential at point 2 (during the pulse only) is always above the maximum possible potential of point 1. Because of this, diode D_3 now passes no current and the negative potential that keeps the switch "off" has been removed. Point 1 then becomes positive, assuming a potential proportional to that at point A, and the switch is turned "on". If there is no input signal to the pre-amplifier

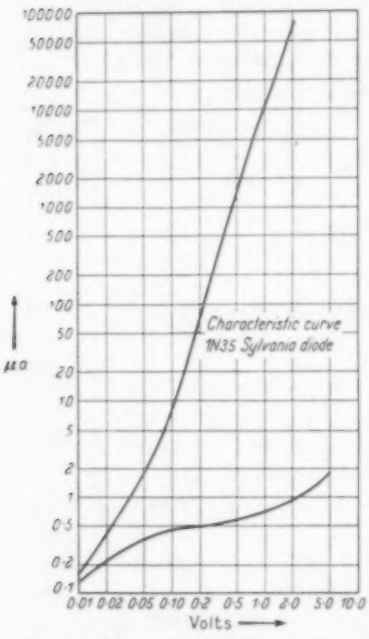


Fig. 3. Characteristic curve for a typical Sylvania germanium diode. The upper curve is for the current in the forward direction through the diode, the lower curve for the current in the reverse direction.

the voltage is determined by the steady "off" signal current through the second half of tube T_3. This is adjusted by changing the grid bias so that about 0·1 ma will go through diode D_4 to the amplifier and recorder. This steady "off" signal current is very important as it puts diode D_4 in the linear region for the signal current. The desired signal will appear on top of this steady "off" signal current (or pedestal). The recorder should read zero for no light signal and therefore this pedestal is removed after the diode D_4 by the pedestal removal circuit as described in the next section. As mentioned previously the positive pulse applied at point 2 must be larger than the maximum possible positive potential of point 1. If this condition is not maintained some of the signal will travel through diode D_3 and be lost instead of going through diode D_4 to the amplifier and recorder.

d) *The pedestal removal circuit.* This circuit produces a negative current pulse

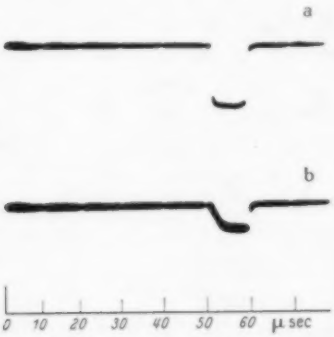


Fig. 4a and b. Tests on pedestal removal circuit.

Fig. 5a and b. Signal before and after switching.

of total charge equal to the pedestal charge. The latter is sent through the electronic time switch to bring the signal currents into the linear region. This current pulse is added to the output of the electronic time switch so that the recorder reads zero for no light signal. The circuit is quite similar to that of the electronic time switch itself with the potentials and diodes inverted. The length of the pulse passed by this circuit is determined by the circuit connected with the pulse length multivibrator, so it is of the same length as the pedestal. By adjusting the variable resistor R_{50} this current is adjusted so that the recorder reads zero with no light signal. In order that there be no loss of signal backwards through this circuit, the pulse from the multivibrator is of such magnitude that it makes point 3 definitely negative with respect to point 4. This adjustment is made with no light signal through the electronic time switch as this is the most unfavorable condition, since any light signal will make point 4 more positive. Fig. 4(a) shows an oscillograph trace of the pulse at point 3, and Fig. 4(b) at point 4. It can be seen that the potential at point 3 is definitely negative with respect to point 4 during the pulse as required.

Fig. 5(a) shows a typical signal going into the electronic time switch. Fig. 5(b) shows the signal passed by the switch. For this picture the pedestal has been re-

moved. The small transient at the beginning and end are due to a mismatch of the time constants of the electronic time switch and the pedestal removal circuit. This causes no trouble as the recorder operates on the average value of this signal.

e) *The one shot multivibrators.* To produce the pulse that turns the switch "on" for the desired observation interval two "one shot" multivibrators are used which are referred to as delay multivibrator and pulse length multivibrator. The circuit is a modification of one used in the Berkeley Decimal Scaler Model 1000 B. If the observation interval is to be delayed, the trigger pulse goes first to the delay multivibrator. This trigger pulse is a rectification of the electrical pick up from a wire placed near the spark circuit. The sensitivity adjustment is made with the variable resistor R_{28}. The coarse adjustment of the delay time is made by selecting one of the condensers C_5 to C_9 while for the fine adjustment resistor R_{34} is adjusted with switch S_2 closed. Delay times from a little less than one microsecond to over 1000 microseconds are possible. With switch S_2 open the delay time can also be varied by the motor driven variable resistance R_{35} in such a way that the delay interval changes uniformly with time.

The trailing edge of the pulse from the delay multivibrator triggers the pulse length multivibrator. When the delay is not desired, it can be triggered directly through the trigger circuit by the initiation of the spark discharge. In this case the pulse length multivibrator will turn on the electronic time switch in less than 0·2 microsecond from the initiation of the discharge. The sensitivity adjustment for the pulse length multivibrator is made with the variable resistor R_{43}. The "on" time adjustment of this multivibrator (and the electronic time switch), is made with the variable resistor R_{36}. "On" times from about 0·5 microsecond to about 50 microseconds are possible with the present arrangement.

f) *The alternating current amplifier and the recorder.* The signal passed by the electronic time switch is sent through switch S_5 into an alternating current feedback amplifier, built by the *Leeds & Northrup Company* with a voltage gain of a hundred times. High frequency response is no longer necessary and therefore the 50–10,000 cycle band pass of this amplifier is adequate. The spark pattern has a period of 60 cycles, and the output of the alternating current amplifier is fed into a transformer and 60 cycle vibrator, in such a way that only the 60 cycle component of the signal in phase with the vibrator emerges as a direct current signal. This direct current signal is then fed into a moving paper chart ratio recorder which can be used either as a microammeter or as a ratio recorder. It is used as a microammeter whenever the light signal is reasonably steady in time, while it is used as a ratio recorder when the light signal fluctuates too much for a good measurement. In that case the reference is another photomultiplier tube which receives light reflected from a quartz plate placed in the spectrograph between the entrance slit and the grating. The signal current from this tube is proportional to the total light coming through the entrance slit. This signal is amplified and rectified with apparatus identical to that described above for the signal from the electronic time switch, and then sent to the ratio recorder.

g) *Time measurement.* In order to evaluate the data, the time of the beginning and end of the transmission intervals must be known with fair accuracy. The more elaborate oscillographs usually have built-in time markers which may be

VOL
5
1952/

used for this purpose, but they usually do not have the required accuracy. The method used for precision measurements uses a circuit quite similar to the pedestal removal circuit with the potentials and diodes inverted. The length of the current pulse passed by this circuit is determined by the particular multivibrator under investigation which can be selected by switch S_3. The amplitude of the current is constant during the pulse so that the average current $\bar{i}$ through the microammeter depends upon the pulse length t, the current amplitude I and the repetition rate f by the relationship

$$\bar{i} = I \cdot t \cdot f.$$

The current amplitude I is adjusted by means of the variable resistor R_{54}, so that $\bar{i} = 1{\cdot}0$ microampere through the microammeter corresponds to a time of 1 microsecond, for a repetition rate of 480 per second. The scale then reads directly in microseconds. The current amplitude I can be measured directly on the microammeter by opening switch S_4. The amplitude is adjusted so that:

$$I = \frac{\bar{i}}{tf} = \frac{10^{-6}}{10^{-6} \times 480} \text{ amperes} = 2080 \text{ microamperes}.$$

The variable resistor R_{53} is adjusted so that no current flows through the microammeter if no pulse comes from the multivibrator. To prevent current loss backwards through diode D_{14} the pulse from the multivibrator is of such a size that point 5 is definitely positive with respect to point 6, during the pulse.

To make sure that the multivibrator pulse does not contribute any current by itself to the microammeter the positive and negative voltage connections were disconnected and then the pulse sent into the circuit. The microammeter continued to read zero thus proving that the current measured by the ammeter does come from the positive potential.

With switch S_5 the alternating current amplifier and recorder are connected to the time measurement circuit instead of to the electronic time switch. This arrangement is used for time calibration of the recorder paper speed when a time decay curve is taken directly.

3. Overall tests of the electronic shutter

To prove that the circuits just described work correctly the following tests were made:

a) *Linearity and saturation value.* Fig. 6 shows the recorder reading versus light intensity with 240 sparks per second when the observation interval during each spark is one microsecond. The figure shows that the recorder reading is linear with respect to the light intensity up to about one half of the saturation level. Since the saturation level is determined by the clipping circuit of the preamplifier it will be proportional to the observation interval and the repetition rate. For example: If the observation interval is 5 microseconds and the repetition rate is 480 sparks per second, the circuit will be linear to about 1500 mm of recorder deflection. In practice the maximum useful reading is somewhat less due to the signal noise which sends the signal above the linear region even when its average value is within the linear region.

b) *Leakage of signal through the switch.* It is very important that very little of the signal gets through to the recorder with the switch "off", since data are taken over a light intensity range of 100000 to 1. So far it has not been possible to detect any leakage even with very large and long light signals. The leakage is definitely less than 10^{-5} of the signal level.

c) *Background noise and signal noise.* The background noise is determined by the random current fluctuation in the circuit and the photomultiplier tube dark current. The random noise due to the circuit has been reduced to less than 1 mm of recorder reading while the dark current noise plus the random fluctuation is slightly larger than 1 mm with the most sensitive control setting. The reason for the unusually low dark current noise with this very sensitive circuit without the photomultiplier tube being cooled is due to the use of the electronic switch. Fig. 7 shows the same portion of the Fe II spectrum as recorded with and without the electronic shutter. For this example, the "on" time interval is selected for the maximum intensity of these spectrum lines, and so very little of the signal is lost. The dark current is greatly reduced because the switch is off most of the time. For this example, the "on" time interval is 10 microseconds and the repetition rate is 480 per second. Thus the switch is on for only about 1/200th of the time. The dark current noise will thus be reduced by $(1/200)^{\frac{1}{2}}$ or by about 1/14th of its original value. These figures check as well as can be determined from the traces.

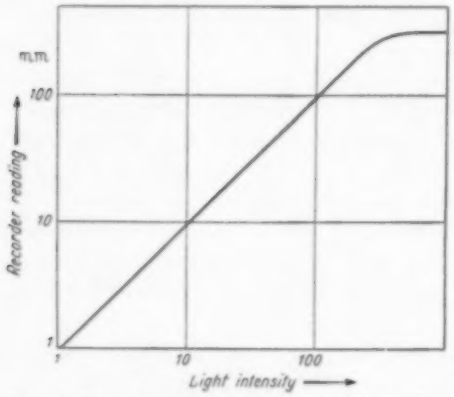


Fig. 6. Recorder reading versus light intensity curve, showing linearity and saturation of the electronic shutter apparatus, with a 1 microsecond observation interval and with 240 sparks per second.

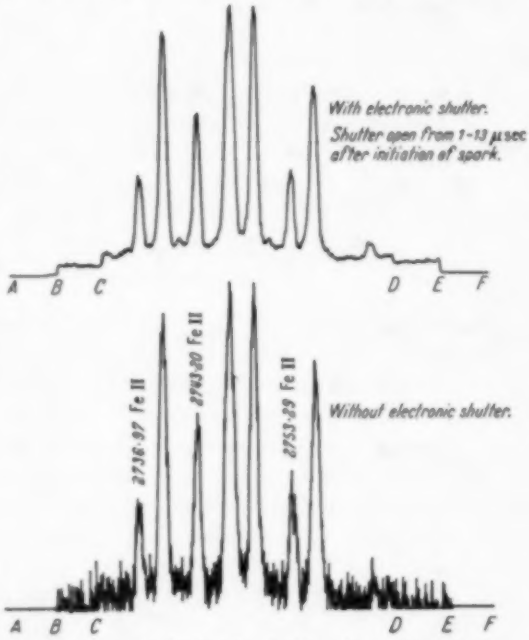


Fig. 7. Use of electronic shutter to reduce dark current noise. *A–B* and *E–F*; no voltage on photocell. *B–C* and *D–E*; voltage on photocell; no light. *C–D*; voltage on photocell; light; spectrum recorded.

The signal noise is due to the random fluctuation of the source and to the statistical fluctuation in the number of photoelectrons ejected from the photomultiplier cathode. This circuit is so sensitive that the limit of observation is

determined by the statistical fluctuation in the number of the photoelectrons if the source random fluctuation is small in comparison. This means that a 10% noise on the signal, for a steady source, is due to only 100 photoelectrons being ejected during the response time of our system. For a time constant of one second and with 480 sparks per second this corresponds to a light intensity so low that only an average of about one photoelectron is recorded during five sparks.

d) *Background and sensitivity versus delay time.* The background reading of the apparatus has been found to be independent of the delay time except at very early times (1 microsecond) when with certain source conditions the pick up from the source gives a slight additional deflection. This can easily be detected and subtracted from the final reading. To show that the sensitivity is not dependent on the delay time Fig. 8 was prepared. The motor driven variable resistor R_{35} was

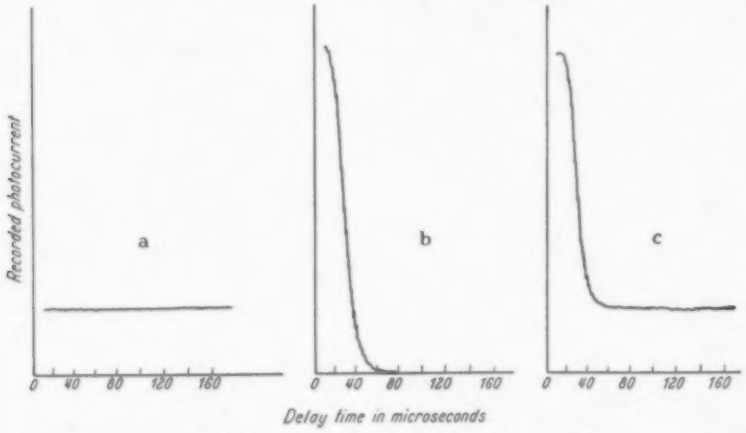


Fig. 8a–c. Sensitivity versus delay time records, for an "on" time of 3 microseconds. (a) Light from tungsten lamp. (b) Light from spark source. (c) Light from tungsten lamp and spark source.

used to change the delay time. The light source consisted of a tungsten lamp operated by a battery with a 120 cycle chopper between it and the photomultiplier tube. The switch was set for an "on" interval of 3 microseconds with a repetition rate of 480 per second, in such a way that the "on" times came during the times when the light was on the photomultiplier tube. The source light was then constant over the observed time interval and for constant sensitivity the reading should remain constant, as it did. The sensitivity has been found to be constant for all other times, even during the very early times.

To demonstrate that the sensitivity of the device is not changed during the later stages when the pre-amplifier has been saturated during the early stages Figs. 8(b) and 8(c) were prepared. These figures were made under the same conditions as Fig. 8(a). Fig. 8(b) shows the recorder deflection as a function of the time for a typical spectrum line from the spark source, with the intensity adjusted for saturation at early times. Fig. 8(c) shows the optical superposition of this light signal and the same light signal used for Fig. 8(a). It can be seen that the saturation of the signal for early times does not change the sensitivity of the system at later times.

4. Use of the instrument

When the time variation of a considerable part of the spectrum is to be investigated, the most convenient way to do this is probably to set the electronic switch for a fixed delay and a fixed transmission interval. The spectrum is scanned for these conditions and the resultant record shows the spectrum emitted during the particular observation interval (scan spectrum). The position of the observation interval may then be changed by altering the delay time. A series of spectra, each characteristic for a definite time, is then obtained.

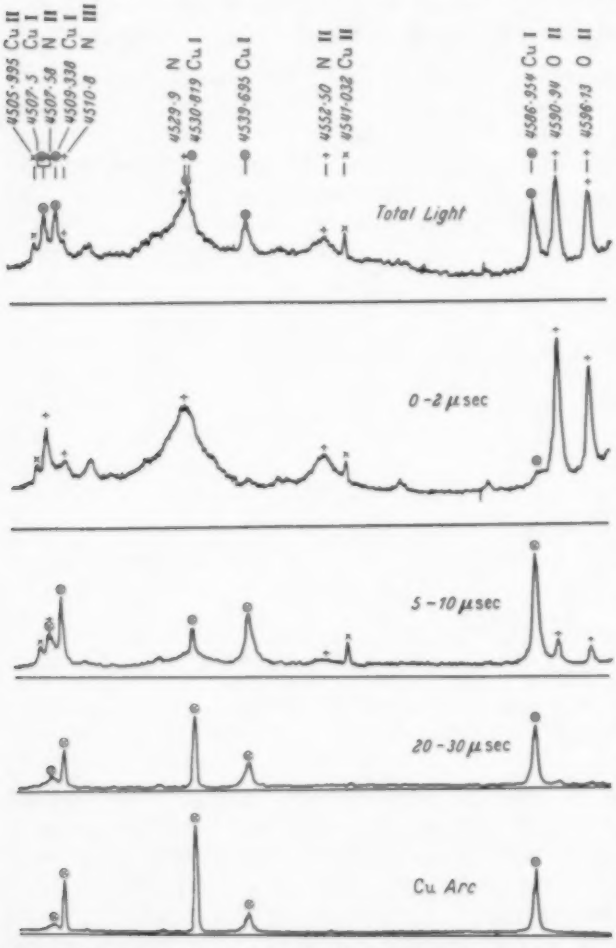


Fig. 9. Copper spark spectrum in air at various time intervals after the initiation of the spark discharge. For comparison the integrated spark spectrum and the arc spectrum are included.

Fig. 9 shows a part of the copper spectrum obtained at various delay times. The length of the observation interval was also changed. Also shown in Fig. 9 is the ordinary spark spectrum obtained without the use of the electronic switch (top) and the spectrum of the copper D.C. arc (bottom). The figure shows clearly that at the early times the air lines predominate and that some of them are very broad. In addition there are a few Cu II lines and a strong continuous background while the Cu I lines are virtually absent. After five microseconds, the air lines and the continuous spectrum are greatly reduced in intensity, while the Cu I lines appear as the strongest lines. Finally in the late stages the Cu I lines are the only ones remaining and the spectrum cannot be distinguished from that of a D.C. arc. The spectrum of the total spark light is a superposition of all these stages with strong emphasis on the early ones because the light is then strongest. Such data may be used to sort out the lines of different origin in a complex spectrum and may be of considerable help for an understanding of the mechanism of light emission that is responsible for the production of the spectrum.

Instead of scanning the spectrum, it is possible to scan the light source while the wave length remains constant. By varying the observation interval an idea of the spatial distribution of the particular line in the source and its variation with time can be obtained. Any other parameter that influences the intensity distribution may be changed equally well.

With a fixed spectrum line and all other parameters unchanged, one may change the delay of the time switch and thus obtain directly a tracing of the intensity of the line as function of time. An example of this time scan application is shown in Fig. 10 for a Fe I line. Fig. 10(a) shows a number of oscillograph traces with the usual scattering due to noise so that no accurate measurements can be made*. Fig. 10(b) shows the same line recorded with the time switch while the rheostat R_{35} controlling the delay was changed by a motor so that the delay would change proportional to the elapsed time. The reduction of the noise should be noted. Fig. 10(c) shows how the sensitivity can be greatly increased when the intensity is low by manually switching over to a more sensitive range. If desirable the instrument can be arranged to change automatically to a more sensitive range when the scale deflection has fallen below a certain value.

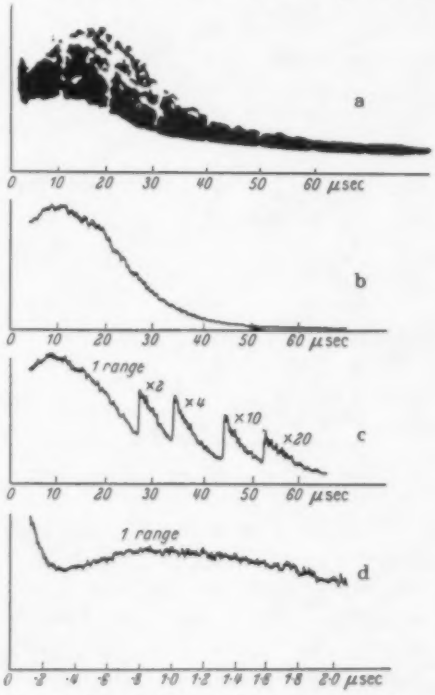


Fig. 10. Comparison of the signal obtained on the oscillograph screen (a) with signal obtained with the electronic time switch (b), for an "on" time of 1·2 microseconds, and a repetition rate of 480 sparks per second. The trace (c) is the same as trace (b) but the sensitivity of the system was increased in several steps for later times when the signal was weak. The trace (d) is the same as trace (b) but the time scale has been expanded.

5. Comparison with other shutters

In order to clarify when this device can be used with advantage Table 1 was prepared, which shows a comparison with the older devices mentioned in the introduction.

The mechanical shutters include such devices as rotating mirrors or moving films. As far as time resolution is concerned, some of the mechanical shutters may come near that of the electronic switch but when they have such high time resolutions the mechanical shutters are complicated and difficult to use. With Kerr cell shutters, considerably better time resolution may be achieved [2–6], but with the drawbacks inherent in electro-optical shutters. The oscillograph-photocell combination may achieve time resolution considerably better than 0·5 microseconds but only if the light source is very strong.

* Great accuracy on measurements of oscillograph traces is usually impossible because of additional reasons, such as the scale distortion on the oscillograph screen.

Table 1. Comparison of ways to measure light intensities with microsecond time resolution

	Mechanical shutters		*Kerr cell shutters*		*Oscillo-graph*	*Electronic time switch*
	Film	*P.C.**	*Film*	*P.C.**	*P.C.**	*P.C.**
Scan time data . . .	Very good	Yes	No	Yes	Yes	Yes
Scan spectrum data	Both at same time	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Linearity	No	Yes	No	Yes	Yes	Yes
Rejection %	Very good	Very good	Poor	Poor	Very good	Very good
Can cover all wave lengths	Yes	Yes	No	No	Yes	Yes
Can integrate repetitive curves	Yes	Yes	Yes	Yes	No	Yes
Can obtain data from a single curve	Yes	No	Yes	No	Yes	No
Needs a special triggered source . .	No	Yes	No	No	No	No

* Used with moving paper chart recorder.

Scan time data can be obtained directly by all methods except the Kerr cell with film recording. Both scan time and scan spectrum data are obtained at the same time with the mechanical type shutter such as the rotating mirror [7–10] using film. For a quick qualitative survey the rotating mirror would be desirable, but the use of film makes it very difficult to obtain accurate intensity measurements. Thus under "linearity" all methods using film are marked "No".

In the row "Rejection" the ability to prevent passage of light except through the "on" time interval is considered. The Kerr cell is poor in this respect since it depends upon complete cut off of light by two crossed polarizers. Existing polarizers of sufficient size for this work do not cut off all the light when crossed. Moreover, these polarizers also limit the wave length range. All the devices can integrate the results of repetitive events except the oscillograph. Integration is desirable for the improvement of the signal to noise ratio. In the absence of repetitive phenomena, the electronic time switch, the mechanical and Kerr cell shutters with the photocell cannot be used in combination with moving chart recorders. When a mechanical shutter is used for repetitive phenomena together with a photocell or with a photographic emulsion for multiple exposures a special light source is required that can be triggered when the mechanical shutter is in a particular position. It can be seen that the electronic time switch is good for all cases except those involving non-repetitive phenomena.

6. Application to spectrochemical analysis

It is well known that because of its good reproducibility the controlled spark is the most desirable source for spectrochemical analysis of a metal sample if the element to be determined is present in fairly large quantities. For the determination

of small percentages, the continuous background associated with the spark source makes it difficult to measure the intensity of the spectrum line or even to detect the line. With the direct current arc it is possible to detect very small concentrations of impurities, but this source has the disadvantage of being unstable and therefore not so well suited for accurate quantitative results.

In the previous sections of this paper it has been shown that, in the late stages, the spark has the character of the direct current arc without losing the reproducibility of the spark (see for example Fig. 9). This may often be used to advantage for routine spectrochemical analysis. An example, silicon in steel, was given previously [12], where the interference with Fe II lines was greatly reduced. Fig. 11 shows how improvements can be obtained for the determination of low concentrations of chromium in steel by reducing the continuous background. Undoubtedly numerous other examples of similar improvements may be found.

The electronic time switch has proved a very efficient and reliable tool in our laboratory. We hope to report on a number of results obtained with this device in the near future.

The work in the preceding paper was carried out in part under the sponsorship of the *Leeds & Northrup Company* of Philadelphia, Pa. We want to thank Dr. R. C. MACHLER and other members of the *Leeds & Northrup Research Laboratory* for the excellent cooperation received from them.

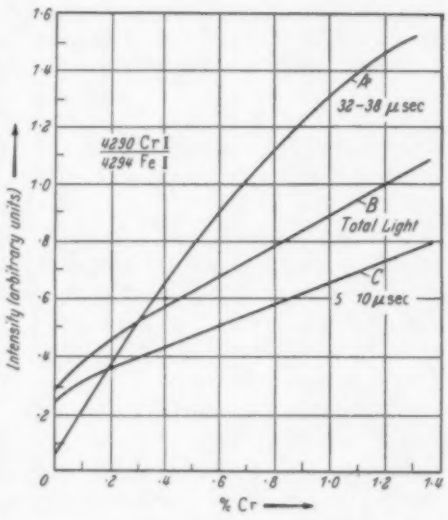


Fig. 11. Analytical curves for spectrochemical spark determination of chromium in iron, showing the advantages of using the light at later times.

References

[1] SCHUSTER, A. and HEMSALECH, G.; Phil. Trans. A. 1900 **193** 189. [2] BEAMS, J. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1926 **13** 597. [3] BEAMS, J. W.; Phys. Rev. 1928 **28** 475. [4] LAWRENCE, E. O. and DUNNINGTON, F. G.; Phys. Rev. 1930 **35** 396. [5] DUNNINGTON, F. G.; Phys. Rev. 1931 **38** 1535. [6] HOLTHAM, A. E. and PRIME, H. A.; Proc. Phys. Soc. Lond. 1950 **63** 561. [7] SCHENCK, C. C.; Astrophys. J. 1901 **14** 116. [8] BEAMS, J. W.; Phys. Rev. 1930 **35** 24. [9] WILLIAMS, G. C., CRAGGS, J. D., and HOPWOOD, W.; Proc. Phys. Soc. Lond. 1949 **62** 49. [10] BLITZER, L. and CADY, W. M.; J. Opt. Soc. Amer. 1951 **41** 440. [11] See for instance DIEKE, G. H.; Amer. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Pub. 1948 **76**. [12] CROSSWHITE, H. M., STEINHAUS, D. W., and DIEKE, G. H.; J. Opt. Soc. Amer. 1951 **41** 299. [13] CHANCE, B., HUGHES, V., MACNICHOL, E. F., SAYRE, D., and WILLIAMS, F. C.; "Waveforms", M.I.T. Series No. **19** 1949 370. [14] See for instance, CROSSWHITE, H. M.; Spectrochim. Acta 1950 **4** 122.

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 452 to 459. Pergamon Press Ltd., London

Photoelectric spectroscopy of transient discharges

TSUI-FANG, C. M. CUNDALL and J. D. CRAGGS

Department of Electronic Engineering, The University of Liverpool

(Received 11 March 1953)

Summary—Details are given of various optical techniques used with photomultiplier tubes in the measurement of the relative intensities of spectral lines in the emission spectra of transient discharges, notably sparks lasting a few microseconds.

§ 1. *Introduction*

The use of photomultiplier tubes for spectroscopic analytical purposes is now well-kown and extensive, and work has been carried out by many authors, for example HASLER and others [1], [2], DIEKE and CROSSWHITE [3], [4], CROSSWHITE [5], NAISH [6], NAISH and RAMSDEN [7] and others.

The present paper deals with special technical problems occurring in the basic study of the physics of short duration discharges, *i.e.* sparks or transient arcs. Here the photomultiplier technique has obvious advantages over photographic methods since temporal variations of spectral line intensities, which are of great importance, can be studied easily with the former, although time resolved spectroscopy with photographic recording has been carried out by BLITZER and CADY [8], GORDON and CADY [9] and TSUI-FANG [10] amongst others. In what follows there will therefore be given a brief account of some of the calibration and checking techniques necessary in work on discharges whose duration may be of the order of a few micro-secs or less.

§ 2. *Photomultiplier tubes*

The present experiments have been made with RCA 931 tubes or with the equivalent cells made by Ediswans, with bulbs of either soft or u.v. transmitting glass. The general characteristics of these tubes have been described in several papers, notably that of ENGSTROM [11] and more recently by SMYTH [12].

There are several important tube constants which should be considered, and which include (a) the frequency response, *i.e.* the fidelity of response to short light pulses; (b) the colour response, which must be known for quantitative work involving the measurement of the relative intensities of two or more spectral lines of different wavelength; (c) the linearity of response to varying light intensities at any given wavelength; (d) the background noise, or fluctuations in the photomultiplier output current for a given or for zero incident light intensity and (e) the fatigue, *i.e.* the steady temporal decrease in sensitivity for a given incident light intensity. Further, (b), (d) and (e) are likely to vary over the surface of the photocathode and SMYTH [12] has shown how the sensitivity varies with the position of the illuminated part of the cathode. EDELS and GAMBLING (unpublished work from this laboratory) have shown how (b) varies also in this way, and PAUL has similarly obtained indications of local variations in noise output, which as will be shown below, must be expected if the photocathode gives point to point variations in sensitivity.

The frequency response is limited essentially by the electron transit times, which are $\sim 10^{-8}$ sec for the present type of tube, and thus need not concern us further. The frequency response ot the associated circuits is not so high (see § 4). The quantities (b) and (c) are also dealt with in § 4.

The dark currents (see also the work of ENGSTROM [11], SMYTH [12] and NAISH and RAMSDEN [7]) may vary from $\sim 10^{-8}$ to $\sim 10^{-7}$ amp at room temperature with based tubes. This current includes leakage and thermionic emission; the former may often be reduced by removal of the base. In the present work, using pulsed discharges, only the fluctuations in the dark current are passed to the oscillograph and these are found to be negligible for normal tubes, as shown in the initial flat part of the light-time oscillogram in Fig. 1a. In work with short light pulses the fluctuations in the (primary) photo emission may be appreciable with wide band amplifiers (see Fig. 1b and c) as will be shown in § 4. For colour response calibrations (see § 4) the dark

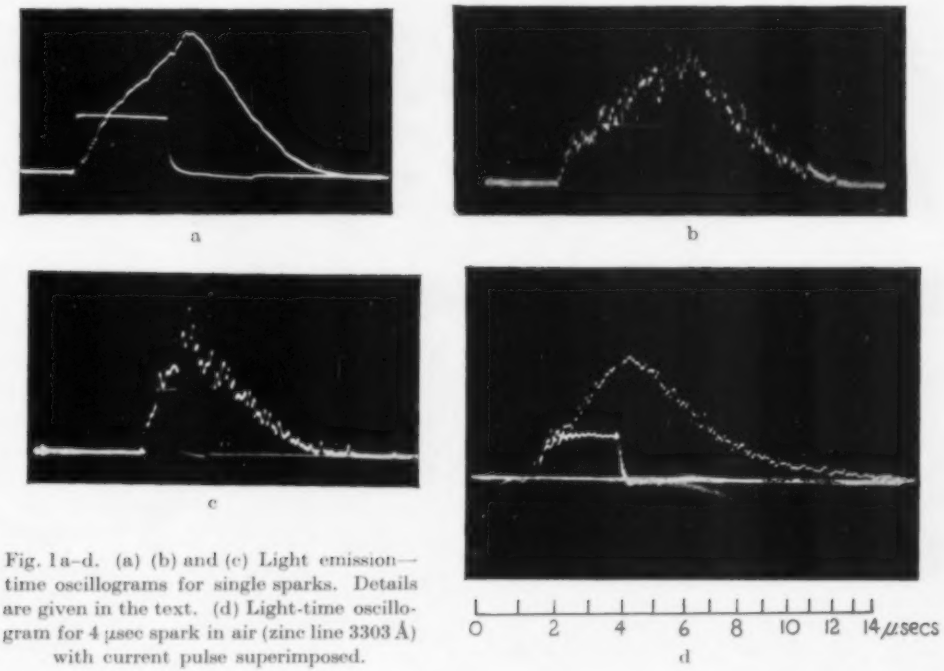


Fig. 1a–d. (a) (b) and (c) Light emission—time oscillograms for single sparks. Details are given in the text. (d) Light-time oscillogram for 4 μsec spark in air (zinc line 3303 Å) with current pulse superimposed.

current must, of course, be measured and subtracted from the output current noted with light incident on the tube. In order to obtain sufficient accuracy in such calibrations, the output current should always be large compared with the dark current and this is, usually, easily obtained. In spectroscopic work with steady sources (as, for example, in the careful experiments of NAISH and RAMSDEN [7]) the output current is not always much greater than the dark current. The latter authors, SMYTH [12] and ENGSTROM [11] give detailed discussions of dark currents which need not be taken further here.

§ 3. *Apparatus*

Our work has mostly been carried out with Hilger constant deviation spectrometers, on simple spectra such as those of atomic hydrogen, helium, and magnesium, (CRAGGS and HOPWOOD [13], RAVENHILL and CRAGGS [14], WILLIAMS, CRAGGS and HOPWOOD [15], and BRAUDO, CRAGGS and WILLIAMS [16]) since this type of spectrometer gives a convenient photoelectric system with a stationary photo-multiplier tube (Fig. 2). Complex spectra cannot be studied. Experiments with a Hilger intermediate quartz spectrometer, using a movable photomultiplier tube carriage,

have also been made. The following discussion relates mainly to the photomultiplier tubes, and therefore is applicable to any spectrometer system.

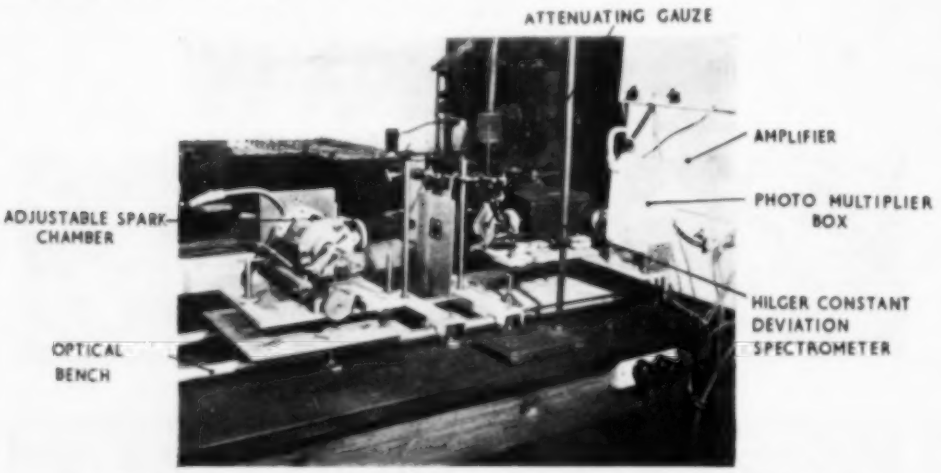


Fig. 2. Apparatus for the study of simple spectra with photomultiplier tubes.

A block circuit diagram is shown in Fig. 3. The photomultiplier tube is mounted with the (first) cathode follower stage (Fig. 4) in a metal box attached to the spectrometer. Since (ENGSTROM [11]) the gain of photomultiplier tubes varies rapidly with the stage voltage, and at about 100 V/stage may be doubled for an increase of about

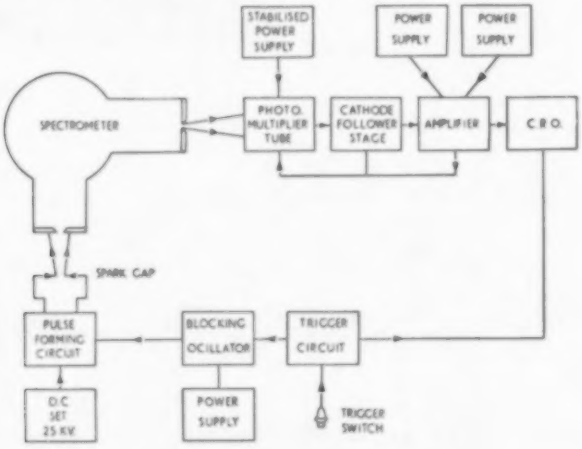


Fig. 3. Block circuit diagram.

10 V/stage, it is usually necessary to stabilise the supply voltage and for this purpose the circuit of Fig. 5 is used. A total voltage of about 1 kV is thus applied to the photomultiplier tube. Suitable screened leads connect the circuit of Fig. 4 to the amplifier; a typical example of the latter following normal circuit practice,

is shown in Fig. 6 (see also PRIME and SAXE [17]). The oscillograph, with a GEC Type 908 tube (see PRIME and RAVENHILL [18]) can be tripped synchronously, or with an appropriate delay in the time base circuit, to display the temporal variation of light emission in a single spectral line, or in part of a widened line (the Stark widened hydrogen Balmer lines constitute an extreme example of this kind) or in part of a continuum.

§ 4. *Experimental calibration methods*

The frequency response of the amplifier is shown in Fig. 7, and is adequate for light pulses lasting more than about 1 microsec. The response to a rectangular voltage pulse of 0·5 micro-

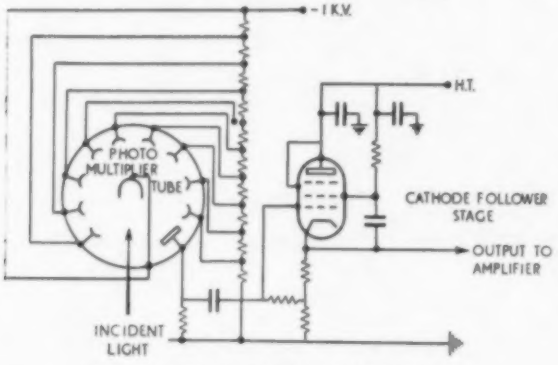


Fig. 4. Photomultiplier tube circuit.

sec duration is shown in Fig. 8a and b, where it is seen that the finite bandwidth of the amplifier gives a pulse rise time of about 0·1 microsec. Indeed, even this modest bandwidth, of about 6–7 mcs/sec, may be unnecessarily great for pulses lasting more than, say, 2 or 3 microsec,

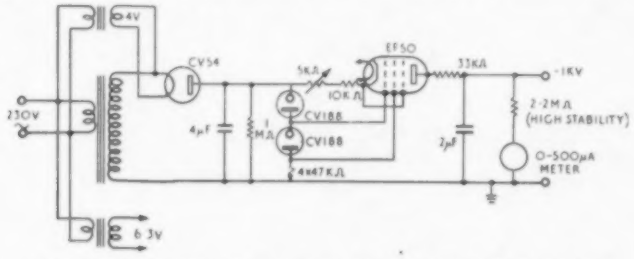


Fig. 5. Stabilised power supply for photomultiplier tube.

as indicated in Fig. 1a and b. Here, Fig. 1a, taken with a bandwidth of about 1 mc/sec shows H_β radiation from a spark passing a 3·5 microsec rectangular current pulse and Fig. 1b, shows for the same current pulse (also given in the photographs) a record taken with the full bandwidth of 6–7 mcs/sec. The multiplier noise due to fluctuations in the primary cathode photoemission is evident in Fig. 1b. Fig. 1c shows an H_β oscillogram with an 0·5 microsec pulse, and, finally, Fig. 1d, shows an oscillogram taken for a 4 microsec spark between zinc electrodes in air, using the Zn line 3303 A and showing an interesting afterglow.

The extent of these fluctuations can be calculated since (ENGSTROM [11]) the r.m.s. value of the photomultiplier output current variations is given by

$$\Delta I_{ms} = \mu(2e\, i_p\, \Delta f)^{\frac{1}{2}}$$

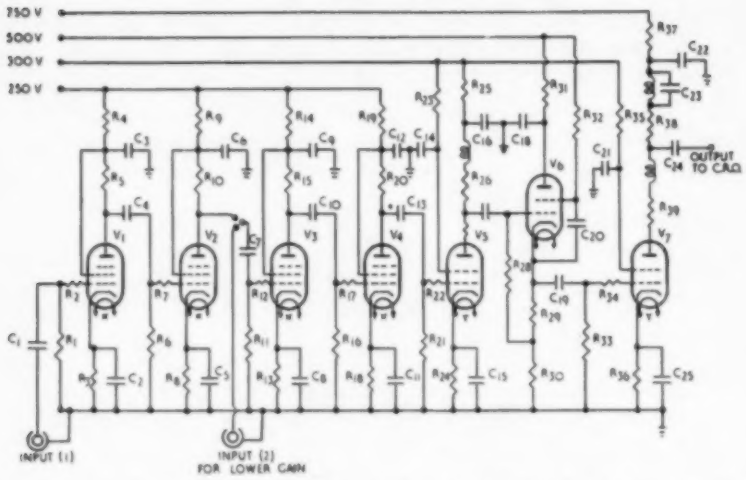


Fig. 6. High frequency amplifier with a gain of 70 db, or 54 db at the lower sensitivity.

Component values for the pulse amplifier circuit of Fig. 6:

R1 = 1 M — ½ w
R2 = 150 Ω — ½ w
R3 = 270 Ω — ½ w
R4 = 7 K — 2 w
R5 = 300 Ω — ½ w
R6 = 1 M — ½ w
R7 = 150 Ω — ½ w
R8 = 220 Ω — ½ w
R9 = 6·8 K — 2 w
R10 = 300 Ω — ½ w
R11 = 1 M — ½ w
R12 = 150 Ω — ½ w
R13 = 50 Ω — ½ w

R14 = 2 K — 5 w
R15 = 300 Ω — ½ w
R16 = 1 M — ½ w
R17 = 220 Ω — ½ w
R18 = 50 Ω — ½ w
R19 = 2·6 K — 4 w
R20 = 300 Ω — ½ w
R21 = 1 M — ½ w
R22 = 180 Ω — ½ w
R23 = 5 K — 1 w
R24 = 95 Ω — 1 w
R25 = 1 K — 10 w
R26 = 700 Ω — 7 w

R27 = 33 Ω — ½ w
R28 = 1 M — ½ w
R29 = 100 Ω — 1 w
R30 = 1 K — 10 w
R31 = 1 K — 10 w
R32 = 16 K — 2 w
R33 = 1 M — ½ w
R34 = 22 Ω — ½ w
R35 = 2·8 K — 2 w
R36 = 170 Ω — 2 w
R37 = 1·2 K — 18 w
R38 = 1·2 K — 18 w, Non-ind.
R39 = 22 Ω — ½ w

L1 ~ 2 μH
L2 ~ 6 μH
L3 ~ 20 μH

C1, C4, C7, C10, C13, C17, C19, C20, C24 = 0·01 μF mica
C2, C5, C8, C11, C15, C25 = 10 μF — 50 v
C3 = 250 μF — 300 v
C6 = 50 μF — 300 v
C9 = 16 μF — 300 v
C12, C14, C16, C18, C21 = 8 μF — 300 v
C22 = 6 μF — 800 v
C23 = 40 μF

V1, V2 = 6 AC 7
V3, V4 = 6 AG 7
V5 = 1625
V6 = 807
V7 = Two 1625's connected in parallel

x = 6·3 v A.C.
y = 12·6 v A.C.
z = 6·3 v A.C. insulated for 500 v
S = single-pole two-way switch,
T1, T2 = Pye sockets for coaxial cable connection.

if primary thermionic emission is negligible, as in the present case (see ENGSTROM, *loc. cit.*) where μ is the multiplier tube gain, i_p is the photocathode current, Δf is the amplifier bandwidth and e is the electronic change. $\mu \sim 10^6$, $\Delta f = 6$ mcs/sec and $i_p \sim 5 \times 10^{-10}$ A at the oscillogram

VOL. 5 1952/5

peak. This gives the r.m.s. fluctuation as about 1% but the average peak to peak variation will then be about 3% and the extreme peak to peak variations will be considerably more, and Fig. 1b gives about 20% for this quantity.

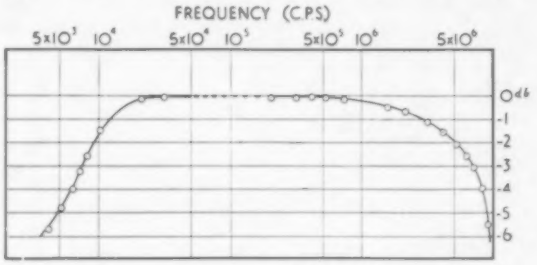


Fig. 7. Frequency response of the amplifier of Fig. 6.

The colour response of the tubes may be found by using a spectrometer as a monochromator and measuring the multiplier d.c. output current as a function of wavelength, using a source whose emission spectrum has a known intensity distribution. This procedure give the colour response to steady light. There is no reason to suppose that the colour response with optical transients would be different, but a comparison has been made (HOPWOOD and CHAPMAN, unpublished) by measuring with a photomultiplier tube the emission spectrum for certain oxygen sparks (lasting about 10 microsecs) which had been carefully

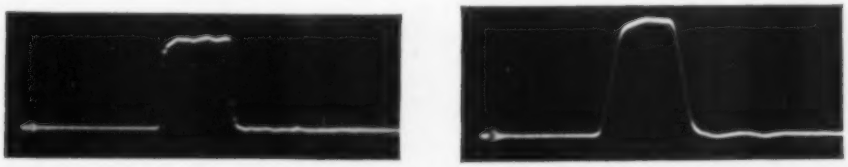


Fig. 8(a) and (b). 0·5 μsec test pulse before (a) and after (b) passing through the amplifier.

measured with a photographic method. The agreement between the transient colour response so found for the photomultiplier tube and its static colour response was satisfactory. For earlier work on visible lines of various metallic vapours and of hydrogen, N.P.L. calibrated lamps having tungsten filaments were used satisfactorily and some data, so obtained, are shown in Fig. 9. For the near u.v., (2800–4000 Å) experiments using Ediswan 27M3 photomultipliers were made with tungsten filaments in special u.v. glass envelopes, the absorption in which was about 15% at 2800 Å but it was found that scattering in the spectrometer from the visible into the near u.v. became important. This effect was particularly noticeable with the tungsten filament lamps (as shown by Dr. H. EDELS in this laboratory) since their continuous spectrum is then relatively much stronger in the visible then in the u.v. (see, for example, the data given by FORSYTHE and ADAMS [19]). This scattered radiation may be easily detected in the u.v. by the use of a filter cutting out visible radiations. We therefore abandoned tungsten filament sources for the near u.v. and have successfully used commercial hydrogen lamps in quartz, giving a spectral continuum, and supplied from a stabilised source. The emission spectrum of these lamps should be checked every few months since slow temporal variations have been noticed. A typical spectrum

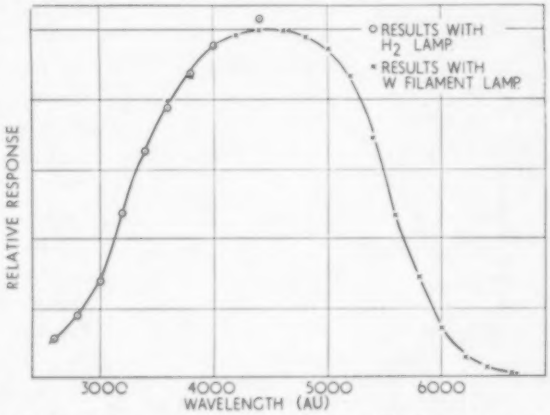


Fig. 9. Colour response of a photomultiplier tube with u.v. glass bulb (Type 27M3).

for such a lamp is given in Fig. 10, and shows an intensity falling rapidly for increasing wavelengths. It is thus necessary to check, for the colour calibration work, that scattering from the u.v. into the visible is negligible and to arrange the optical system to this end. Fig. 9 shows that the overlapping data obtained with the tungsten filament and the hydrogen lamp agree

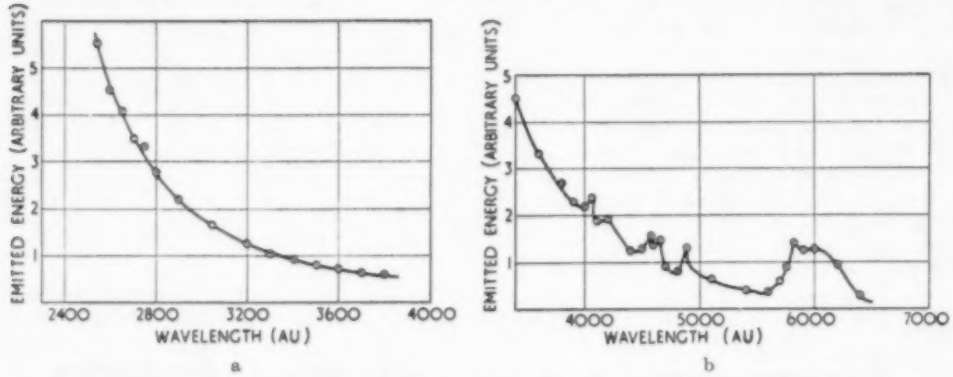


Fig. 10 a and b. Emission spectrum of the hy drogen lamp used to obtain the data of Fig. 9.

satisfactorily and tests with various filters are used as routine checks to ensure freedom from scattering errors. CRAGGS, HOPWOOD and WILLIAMS [20] have shown that the photomultiplier colour calibration can be extremely stable over a period of at least a year.

Appropriate dispersion corrections must be made in determining colour response data such as those given in Fig. 9.

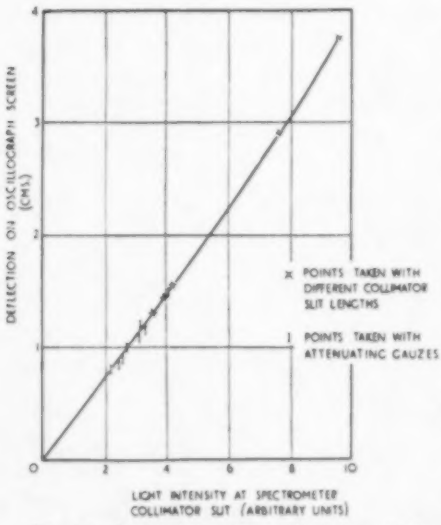

DEFLECTION ON OSCILLOGRAPH SCREEN (CMS.)
LIGHT INTENSITY AT SPECTROMETER COLLIMATOR SLIT (ARBITRARY UNITS)
x POINTS TAKEN WITH DIFFERENT COLLIMATOR SLIT LENGTHS
1 POINTS TAKEN WITH ATTENUATING GAUZES

Fig. 11. Light intensity calibration of the photomultiplier system.

Finally, the overall response of the photomultiplier—amplifier—oscillograph system to light of varying intensity must be found to detect, for example, amplifier saturation which is usually the first cause of non-linearity. The most convenient intensity calibration method is to interpose some suitable neutral absorbing screen or filter between the light source and the collimator slit of the spectrometer. The well known Hilger step filters offer the most accurate method for the visible and u.v. Less elegant methods are often adequate, however, and we have found the use of attenuating gauzes generally satisfactory. It is also possible to carry out intensity calibrations by varying the collimator slit length and a simple slider with a wedge shaped opening may be used for the purpose, arranged to move across the slit, and in contact with the outer surface of the slit jaws. Typical calibrations are given in Fig. 11. For the latter method it is first necessary, of course, to check that every element of length of the collimator slit contributes equally to the light falling on the photomultiplier cathode and this is done with a sliding piece in which a slot,

inclined at an angle to the collimator slit, is cut and which when moved across the collimator slit exposes a short length (~ 1 mm or so) of the latter at different positions along it. Calibrations must be carried out at different wavelengths to ensure neutrality, and the gauzes must first be calibrated with a separate photo-cell and lamp system. The latter must clearly have a linear response, which may be checked by various methods (inverse square law, addition of independent light sources, etc.).

Tests have also been made with commercial film strip step filters but the results have not always been satisfactory, in that non-linear calibrations have often resulted. This is believed to be due to scattering in the filters, and precautions have usually to be taken when calibrating such filters to ensure that the geometry, *i.e.* light beam convergence etc., of the calibrating system is the same as that in which the step filter is then used to calibrate the photo-multiplier—amplifier—oscillograph apparatus.

It is extremely difficult to estimate the accuracy with which line intensities may be compared, since source fluctuations are invariably present. The latter depend on variations in spark channel position for successive discharges, referred to by WILLIAMS, CRAGGS and HOPWOOD [15], and on basic fluctuations in light intensity from spark to spark. We have observed the latter with various optical systems, gaseous atmospheres, electrode metals etc. and the variations can be large (up to $\sim 50\%$ for certain argon discharges) but the subject is too complex for discussion here. For hydrogen and helium sparks we estimate the accuracy of measurement of relative line intensities in good conditions to be about $\pm 5\%$. The stability of the photoelectric recording system is much greater than this, and does not at present constitute a limit.

Acknowledgments—Recent contributions have been made on spectroscopy with photomultipliers, in this laboratory, by Mr. P. RAVENHILL, Dr. H. EDELS, Mr. W. A. GAMBLING and Mr. N. R. MCCORMICK and we wish to make due acknowledgment. Mr. RODDA of the *Ediswan* laboratories has been most helpful to us over a period of more than seven years. One of us (TSUI-FANG) is indebted to the *Holt Steamship Company* for the award of a research fellowship and another of us (C. M. CUNDALL) is similarly indebted to the British Iron and Steel Research Association, who have kindly permitted the use of material from reports prepared for them.

References

[1] HASLER, M. F. and DIETERT, H. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1944 **34** 751. [2] HASLER, M. F., LINDHURST, R. W. and KEMP, J. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1948 **38** 789. [3] DIEKE, G. H. and CROSSWHITE, H. M.; J. Opt. Soc. Amer. 1945 **35** 461. [4] DIEKE, G. H. and CROSSWHITE, H. M.; J. Opt. Soc. Amer. 1946 **36** 192. [5] CROSSWHITE, H. M.; Spectrochim. Acta 1950 **4** 122. [6] NAISH, J. M.; J. Sci. Instrum. 1951 **28** 138. [7] NAISH, J. M. and RAMSDEN, W.; Spectrochim. Acta 1952 **5** 295. [8] BLITZER, L. and CADY, W. M.; J. Opt. Soc. Amer. 1951 **41** 440. [9] GORDON, G. and CADY, W. M.; J. Opt. Soc. Amer. 1950 **40** 852. [10] TSUI-FANG; Brit. J. Appl. Phys. 1952 **3** 139. [11] ENGSTROM, R. W.; J. Opt. Soc. Amer. 1947 **37** 420. [12] SMYTH, M. J.; Monthly Not. Roy. Astr. Soc. 1952 **112** 88. [13] CRAGGS, J. D. and HOPWOOD, W.; Proc. Phys. Soc. 1947 **59** 755. [14] RAVENHILL, P. and CRAGGS, J. D.; Proc. Phys. Soc. B. 1951 **64** 618. [15] WILLIAMS, G. C., CRAGGS, J. D. and HOPWOOD, W.; Proc. Phys. Soc. 1949 **62** 49. [16] BRAUDO, C. J., CRAGGS, J. D. and WILLIAMS, G. C.; Spectrochim. Acta 1949 **3** 546. [17] PRIME, H. A. and SAXE, R. F.; J. Inst. Elect. Engrs. 1949 **96** 662. [18] PRIME, H. A. and RAVENHILL, P.; J. Sci. Instrum. 1950 **27** 192. [19] FORSYTHE, W. E. and ADAMS, E. Q.; J. Sci. Labs. Dennison Univ. 1937 **32** 70. [20] CRAGGS, J. D., WILLIAMS, G. C. and HOPWOOD, W.; Phil. Mag. 1948 **39** 329.

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 460 to 468. Pergamon Press Ltd., London

Über die Anregung der Linien der Nichtmetalle im Pfeilsticker-Funken

A. Stetter

Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, Dortmund

(Eingegangen am 11. März 1953)

Summary—Previously published calculations about the Pfeilsticker-type controlled arc discharge are confirmed; and a theory of this discharge is worked out which gives a satisfactory agreement between calculation and observation about certain changes of the intensity of lines when pressure is varied. This confirms the decisive influence of pressure on the degree of ionisation in the discharge. An attempt is made to explain by a study of the energy levels for certain atoms why conditions in this type of discharge are suitable for the detection of non-metallic elements. Examples from practical analytical spectroscopy are quoted to show how slightly changes of temperature in the discharge influence the relative intensity of spectrum lines compared to the continuous background.

I. Einleitung

In der Arbeit „Untersuchung an einer stromstarken, langdauernden Kondensatorentladung bei verschiedenen Drucken. Pfeilsticker-Funken" (A. Stetter [1]) wurden Messungen und Beobachtungen am Pfeilsticker-Funken (P.-Funken) beschrieben und diskutiert. In der vorliegenden Arbeit wird eine Deutung dieses Untersuchungsmaterials versucht, in der Absicht, das Auftreten der Linien der Nichtmetalle im Spektrum des P.-Funkens zu erklären. Die wichtigsten Ergebnisse der oben erwähnten Veröffentlichung werden in folgender Reihenfolge diskutiert:

1. Anregungstemperatur ca. 6000° K. Die Temperatur ändert sich im Verlauf der Entladung nicht. Ein geringer Anstieg mit dem Druck wurde im Bereich von 20—760 Torr gemessen.
2. Abnahme der Ionisation im Verlauf der Entladung.
3. Ausdehnung der strahlenden Dampfwolke mit abnehmendem Druck.
4. Abnahme der Intensität einer Cl II-Linie mit zunehmendem Druck.
5. Zunahme des Materialabbaues der Elektroden mit zunehmendem Druck.
6. Zunahme der kontinuierlichen Strahlung mit zunehmendem Druck.
7. Die stärksten Linien der Nichtmetalle sind Ionenlinien (Ausnahme: Wasserstoff).

Wenn die Anregungstemperatur der entscheidende Parameter für den spektralen Charakter der Entladung wäre — eine Ansicht, die in der Literatur weit verbreitet ist — so ist nicht einzusehen, warum die Linien der Nichtmetalle im Spektrum des P.-Funkens auftreten. Dauerbogen und P.-Funken haben nämlich etwa dieselbe Anregungstemperatur und doch ist ihr spektraler Charakter völlig verschieden. Im P.-Funken werden unter anderem die Nichtmetalle angeregt, deren Anregungsenergie oberhalb 7 eV liegt, während im Dauerbogen nur Elemente mit Anregungsenergien bis ca. 7 eV Linien emittieren. Diese Feststellung bezieht sich auf den Spektralbereich von 2000—7000 A.

II. Funkenmodell

Um einen Einblick in diese Entladung zu gewinnen, wurde ein Funkenmodell entworfen und durchgerechnet. Das Ergebnis wurde mit dem Experiment verglichen.

VOL. 5 1952/

Die Hauptannahmen für dieses Modell sind:

1. In der Entladung herrscht thermodynamisches Gleichgewicht.

2. Die Temperatur ändert sich im Verlauf der Entladung und mit dem Druck nicht.

A. Abnahme der Ionisation im Verlauf der Entladung

Für die Intensität einer Spektrallinie gilt die Beziehung:

$$I = N \cdot \frac{A \cdot g \cdot \nu}{\sigma} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \tag{1}$$

I Intensität; N Anzahl der Atome bzw. Ionen; A Übergangswahrscheinlichkeit; g statistisches Gewicht; ν Frequenz; σ Zustandssumme; E Anregungsenergie; k BOLTZMANNsche Konstante; T Anregungstemperatur.

Werden mit den Indizes I bzw. II die auf die Atome bzw. Ionen bezogenen Größen gekennzeichnet, so ist:

$$\Delta Y = \log \frac{I_{II}}{I_I} = \log \frac{N_{II}}{N_I} + \log \frac{A_{II} \cdot g_{II} \cdot \nu_{II} \cdot \sigma_I}{A_I \cdot g_I \cdot \nu_I \cdot \sigma_I} + \log e \cdot \frac{E_I - E_{II}}{kT} = \log \frac{N_{II}}{N_I} + F(T) \tag{2}$$

mit $N_{II} = N \cdot x$; $N_I = N \cdot (1 - x)$, wenn N die Anzahl der verdampften Atome und x der Ionisationsgrad ist. $F(T)$ ist ein Ausdruck, der als Variable die Temperatur und im übrigen nur Konstanten der Atome bzw. Ionen enthält.

Als Gl. (2) folgt:

$$\Delta Y = \log \frac{x}{1 - x} + F(T). \tag{3}$$

Aus Gl. (3) ließe sich x berechnen, wenn $F(T)$ und ΔY bekannt wären. Die Werte von ΔY wurden für Mg I 4352 Å und Mg II 4390 Å in drei aufeinanderfolgenden Phasen der Entladung gemessen, leider sind aber die für die Berechnung von $F(T)$ notwendigen Werte von $A \cdot g$ des Mg-Ions nicht bekannt. Bildet man jedoch die Differenz:

$$(\Delta Y)_1 - (\Delta Y)_2 = \log \frac{x_1}{1 - x_1} - \log \frac{x_2}{1 - x_2}, \tag{4}$$

so läßt sich aus Gl. (4) der Ionisationsgrad für eine Entladungsphase (Index 1) wenigstens dann berechnen, wenn man für den der anderen Phase (Index 2) einen Wert annimmt. Aus der Saha-Gleichung kann man noch die zu diesen Ionisationsgraden gehörigen Partialdrucke der verdampften Atome berechnen. Die Saha-Gleichung lautet:

$$\frac{x^2}{1 - x} \cdot P = \frac{2 \cdot \sigma_i}{\sigma_o} \cdot \frac{(k \cdot T)^{\frac{3}{2}} \cdot (2 \cdot \pi \cdot m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} \tag{5}$$

x Ionisationsgrad; $P = p_o + p_i$; p_o, p_i Partialdrucke der Atome bzw. Ionen; P Partialdruck der verdampften Atome; E_i Ionisationsenergie; k BOLTZMANNsche Konstante; m Elektronenmasse; σ_o, σ_i Zustandssumme der Atome bzw. Ionen; h PLANCKsche Konstante. Aus den gemessenen Werten: $\Delta Y_1 = 0{,}090$ und $\Delta Y_2 = -0{,}360$ ergibt sich mit Hilfe der Gl. (4) und (5):

Tabelle 1.

x_1	P_1	x_2	P_2
0,24	$1{,}85 \cdot 10^4$	0,1	$1{,}25 \cdot 10^5$
0,414	$4{,}8 \cdot 10^3$	0,2	$2{,}80 \cdot 10^4$
0,864	$2{,}6 \cdot 10^3$	0,3	$1{,}05 \cdot 10^4$

(Druckangaben in dyn/cm² = Bar; Phase 1: Beginn, Phase 2: Ende der Entladung.)

Die Abnahme des Ionisationsgrades ist also durch die Zunahme des Partialdruckes des verdampften Elektrodenmaterials erklärt. Nimmt man konstantes Volumen der strahlenden Dampfwolke an, so ergibt sich im Falle $x_2 = 0{,}3$, daß am Ende der Entladung ca. 60mal mehr aus den Elektroden herausverdampftes Material im Entladungsraum vorhanden sein mußte als zu Beginn. Dieser Faktor vergrößert sich noch, wenn man berücksichtigt, daß sich das strahlende Volumen im Verlauf der Entladung ausdehnt. Das Ergebnis der Rechnung ist einleuchtend.

B. Abnahme der Intensität einer Cl II-Linie mit zunehmendem Druck

Es ist naheliegend auch die Abnahme der Intensität der Cl II-Linie 4819 Å mit zunehmendem Druck auf die Zunahme des Partialdrucks von Cl zurückzuführen.

Werden durch die Indizes a und b die Entladungen bei verschiedenen Drucken im Entladungsgefäß unterschieden, so ergibt sich mit Hilfe der umgeformten Saha-Gleichung (5):

$$\frac{x}{1-x} \cdot p_e = \frac{2 \cdot \sigma_i}{\sigma_0} \cdot \frac{(k \cdot T)^{\frac{3}{2}} \cdot (2 \cdot \pi \cdot m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} \tag{6}$$

[p_e Elektronendruck; übrige Bezeichnungen wie bei Gl. (5)] folgende Beziehung:

$$\frac{x_a}{x_b} = \frac{p_{eb}}{p_{ea}} \cdot \frac{1-x_a}{1-x_b}. \tag{7}$$

Folgende Bezeichnungen werden eingeführt:

Für Cl: Ionisationsgrad x; Anzahl der verdampften Atome N.

Für Mg: Ionisationsgrad ξ; Anzahl der verdampften Atome n.

Da für den Elektronendruck p_e praktisch nur die Ionisierung des Mg eine Rolle spielt (E_i des Mg 7,61 eV gegenüber 12,96 eV bei Cl) ist:

$$p_e = \xi \cdot P = \frac{n \cdot k \cdot T}{V} \cdot \xi. \tag{8}$$

(8) in (7) eingesetzt ergibt:

$$\frac{x_a}{x_b} = \frac{\xi_b}{\xi_a} \cdot \frac{n_b}{n_a} \cdot \frac{V_a}{V_b} \cdot \frac{1-x_a}{1-x_b}. \tag{9}$$

Das Intensitätsverhältnis I_a/I_b der Cl II-Linie bei den Drucken a und b ist dann:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{x_a \cdot N_a}{x_b \cdot N_b} = \frac{\xi_b}{\xi_a} \cdot \frac{N_a}{N_b} \cdot \frac{n_b}{n_a} \cdot \frac{V_a}{V_b}, \tag{10}$$

wenn in (9) $1-x_a/1-x_b \approx 1$ angenommen wird.

Setzt man n/V proportional dem Druck im Entladungsgefäß, so ergibt sich:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{\xi_b}{\xi_a} \cdot \frac{N_a}{N_b} \cdot \frac{P_b}{P_a}. \tag{11}$$

Ist I_b die Intensität der Cl II-Linie bei 760 Torr, und setzt man diese gleich 1, so erhält man die Intensität beim Druck P:

$$\log I = Y = \log \frac{N}{\xi \cdot P} + \text{const}. \tag{12}$$

In der Abb. 1 ist der $\log I = Y = \log 1/P$ (gestrichelte Kurve) als Leitkurve für die im folgenden angestellten Betrachtungen eingetragen. Die Kurvenwerte wurden für den Fall berechnet, daß sich sowohl ξ als auch N mit dem Druck nicht ändern.

n/V wurde proportional dem Druck P im Entladungsgefäß gesetzt. Diese Annahme erscheint plausibel, wenn man sich die Funkenaufnahmen ansieht; das strahlende Volumen ist um so größer, je kleiner der Druck ist. Außerdem kann man sich überlegen, daß die hocherhitzte Dampfwolke gegen den Außendruck im Entladungsgefäß Arbeit leistet. Ist bei den verschiedenen Drucken der Energieinhalt der Dampfwolke derselbe, so wird bei gleicher Arbeit

gegen den Außendruck bei den verschiedenen Drucken das Volumen umgekehrt proportional dem Außendruck sein. Auch die Annahme, daß das Volumen um so größer ist, je größer die Anzahl der verdampften Atome ist, dürfte einleuchtend sein. Über die Änderung von ξ mit abnehmendem Druck läßt sich quantitativ nichts aussagen; qualitativ geht aber aus der Saha-Gleichung hervor, daß ξ mit abnehmendem Druck größer wird. Auch über die Änderung von N mit dem Druck lassen sich keine quantitative Aussagen machen. Die Abhängigkeit des Materialabbaus der Elektroden vom Druck zeigt aber, daß mit abnehmendem Druck weniger Material verdampft.

Sowohl die Zunahme von ξ als auch die Abnahme von N mit abnehmendem Druck würden sich bei der Berechnung der Intensität der Cl-Linie so auswirken, daß die berechnete Kurve bei niedrigem Druck weniger steil verlaufen würde als die in Abb. 1 eingezeichnete Leitkurve, wenn man diese Einflüsse quantitativ berücksichtigen könnte. Ob auch das Umbiegen der experimentell bestimmten Kurve bei 100 Torr hierdurch erklärt werden kann, muß offen bleiben; die geringe gemessene Linienintensität bei 20 Torr könnte wohl auch in der Meßtechnik ihre Ursache haben. Folgende Überlegung soll das verständlich machen: Das Intensitätsverhältnis der Linien bei verschiedenen Drucken wird nur dann aus der Linienschwärzung richtig bestimmt, wenn die Funken bei allen Drucken in ihrer gesamten Ausdehnung in das Kollimatorobjektiv abgebildet wurden. Das war bei den Entladungen bei hohen Drucken der Fall; bei niederigem Druck war aber die Ausdehnung der Funken so groß, daß diese Forderung nicht mehr streng erfüllt werden konnte.

Bei Berücksichtigung aller oben erwähnten Faktoren ergibt die Rechnung den Verlauf der Intensität der Cl II-Linie in der Größenordnung richtig wieder.

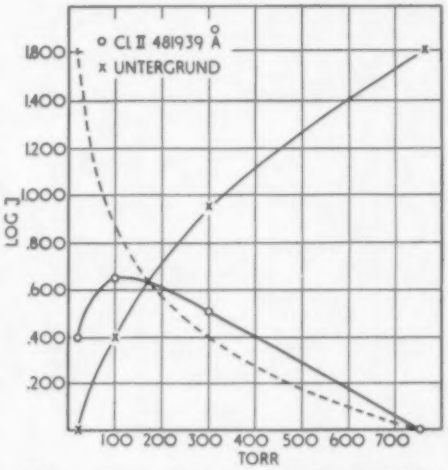


Abb. 1. Druckabhängigkeit der Intensität der Cl II-Linie 4819 Å und des Untergrundes.

C. Anstieg der kontinuierlichen Strahlung mit dem Druck

Die kontinuierliche Strahlung entsteht aus der Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und ist daher dem Quadrat der Trägerdichte proportional. Die Trägerdichte ist $n_e = N \cdot x/V$. Aus $P = N \cdot k \cdot T/V$ erhält man $n_e = x \cdot P/k \cdot T$.

Aus Gl. (5) folgt:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{n_{ea}^2}{n_{eb}^2} = \frac{x_a^2}{x_b^2} \cdot \frac{P_a^2}{P_b^2} = \frac{P_a}{P_b} \cdot \frac{1 - x_a}{1 - x_b} . \tag{13}$$

Auch bei der Berechnung der Intensität des Untergrundes wurde der Partialdruck des verdampften Elektrodenmaterials proportional dem Druck im Entladungsgefäß angenommen. $1 - x_a/1 - x_b$ wurde gleich 1 gesetzt.

Das Ergebnis der Rechnung ist:

Tabelle 2.

	20 Torr	*100 Torr*	*300 Torr*	*760 Torr*
ΔY berechnet	0,30	0	0,48	0,88
ΔY gemessen	0,40	0	0,55	1,20

Auch hier stimmt die Rechnung in der Größenordnung mit dem Experiment befriedigend überein.

III. Diskussion

Bei der Berechnung des Funkenmodells tritt die Bedeutung der Ionisation deutlich zutage. Die Untersuchungen am P.-Funken haben in Übereinstimmung mit Pfeilsticker [2] gezeigt, daß mit Ausnahme der Wasserstofflinien alle starken Linien der Nichtmetalle Ionenlinien sind. Es liegt also nahe zu vermuten, daß die Bedingungen für die Beobachtung der Ionenlinien günstiger sind als für die Atomlinien, und daß gerade im P.-Funken eine ausreichende Anzahl von Ionen vorhanden sind. Die Anregung der Nichtmetalle scheint also keine Frage besonders hoher Anregungstemperatur zu sein, sondern eine Frage der Ionisation.

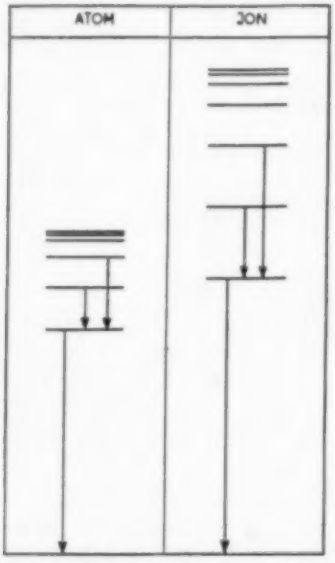


Abb. 2. Termsystem der Nichtmetalle (vereinfacht dargestellt).

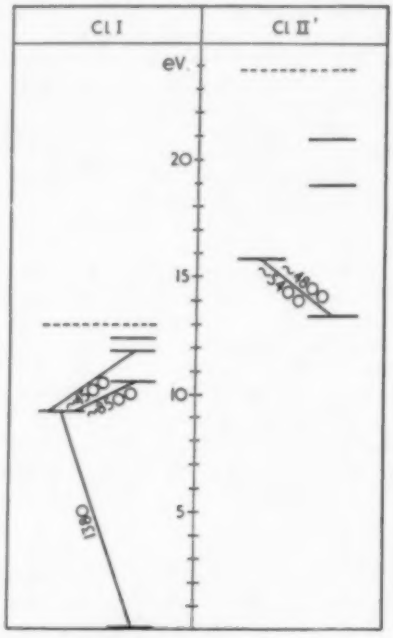


Abb. 3. Termsystem des Chlors (vereinfacht dargestellt).

Es bleibt zu erklären, warum die Bedingungen für die Beobachtung der Ionenlinien günstiger sind. Hierzu das Termschema in Abb. 2; es wurde sehr vereinfacht dargestellt, um das Wesentliche zeigen zu können. Die Resonanzlinien der Atome liegen alle im Bereich der Vakuumspektroskopie. Die Energie des niedrigsten angeregten Terms ist 7 eV und größer. Die Kombination des zweitniedrigsten mit dem niedrigsten angeregten Term ergibt im allgemeinen Linien im Ultraroten. Erst die Kombination des nächsthöheren mit dem niedrigsten angeregten Term ergibt Linien in dem leicht zugänglichen Spektralbereich von 2000—7000 Å. Diese Linien sind aber schwach, da ihre Anregungsterme sehr eng beieinander und nahe der Ionisationsgrenze liegen. Die Linien verschwinden in dem starken Untergrund des P.-Funkens. Erniedrigt man den Druck, so nimmt der Untergrund sehr schnell ab und die schwachen Linien heben sich aus dem Untergrund hervor. Das ist der Grund, warum im P.-Funken die Linien des Wasserstoffs und einige wenige schwache Atomlinien anderer Nichtmetalle auftreten. Parallel mit dem Schwächerwerden

des Untergrundes geht die Ionisierung, also eine Verarmung an Atomen. Das könnte die Beobachtung erklären, daß nur einige wenige schwache Cl I-Linien bei 100 Torr festgestellt werden konnten, bei 20 Torr waren sie nicht mehr zu beobachten.

Und nun zum Termschema der Ionen. Zwar liegt auch hier die Resonanzlinie im Gebiet unter 2000 Å, aber die Kombination des zweitniedrigsten Terms mit dem niedrigsten angeregten ergibt bereits Linien, die in dem Bereich 2000—7000 Å liegen. Ist also der Druck soweit erniedrigt, daß eine große Anzahl der Atome ionisiert ist, so können diese Ionenlinien sich aus dem dann relativ schwachen Untergrund herausheben. In Abb. 3 ist dieser Zusammenhang für Cl verdeutlicht. Die Termschemata sind sehr vereinfacht gezeichnet. Die stärksten Linien des Cl-Ions, die auch bei der vorliegenden Arbeit zur Messung herangezogen wurden, enden auf dem tiefsten angeregten Term des Quintettsystems (metastabiler Term). Die niedrigste Anregungsenergie für Atomlinien im Bereich von 2000—7000 Å beträgt ca. 12 eV, die Ionisationsenergie ist 13 eV; sie ist also gar nicht viel geringer als die etwa 16 eV, die für die Anregung der erwähnten Cl II-Linie notwendig sind.

IV. Bemerkung zur Anregungstemperatur

Für die Anregung und die Ionisation kommen praktisch nur die Elektronen in Frage. Es ist nützlich, sich einmal klar zu machen, wie klein der Anteil der energiereichen Elektronen ist. Aus der Beziehung:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{x_0}^{\infty} e^{-x^2} \cdot x^2 \cdot dx \qquad \text{mit} \qquad x = \sqrt{\frac{E}{kT}} \tag{14}$$

läßt sich der Bruchteil der Elektronen berechnen, deren Energie bei der Temperatur T größer oder gleich einer vorgegebenen Energie ist. In der Tabelle 3 sind einige Werte zusammengestellt.

Tabelle 3.

E \ T	3000° K	6000° K	12000° K	18000° K
5 eV	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
10 eV	$\sim 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
15 eV	$\sim 10^{-25}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Man entnimmt aus der Tabelle 3, daß für die Anregung der erwähnten Cl II-Linie bei der im P.-Funken gemessenen Temperatur von 6000° K nur etwa der 10^{12}-te Teil aller Elektronen über die notwendige Energie verfügt. Derselbe Bruchteil Elektronen hat bei 3000° K eine Energie $\geq 7{,}5$ eV. Im kaliumgepufferten Kohlebogen herrscht eine Temperatur von 3200° K; das Plasma dieses Bogens emittiert unter anderem Mn II-Linien, die im Spektrum gut beobachtet werden können. Die Ionisationsenergie des Mangans beträgt 7,4 eV. Auf Grund dieses Vergleichs erscheint es also gar nicht mehr so absurd, daß der außerordentlich geringe Anteil der schnellen Elektronen bei 6000° K in der Lage sein kann die Emission der Cl II-Linie zu verursachen und zwar so intensiv, daß sie sich ebenso wie z. B. Mn II 2576 Å im Spektrum des kaliumgepufferten Kohlebogens aus dem Untergrund herausheben kann.

Entsprechend der Maxwellschen Verteilungsfunktion gibt es auch bei noch so niedriger Temperatur in der Entladung Elektronen, die über eine vorgegebene große Energie verfügen, es werden also eigentlich — innerhalb einer hinreichend langen Zeit — alle Linien eines Elementes angeregt, aber davon wird nur ein geringer Teil beobachtet, weil die Intensität der übrigen Linien schwächer als die kontinuierliche Strahlung ist. Drei Möglichkeiten gibt es, eine derart schwache Linie über den Störpegel hinauszuheben:

1. Erhöhung der Linienintensität.
2. Verminderung der Untergrundintensität.
3. Vermehrung der Strahlungszentren.

Aus der Gl. (1) geht hervor, daß die Linienintensität durch Temperaturerhöhung verstärkt werden kann. Wie verhält sich dabei der Untergrund? Hierzu ein Beispiel aus der spektrochemischen Praxis.

Harvey [3] hat für eine große Anzahl von Elementen die Nachweisempfindlichkeit in verschiedenen Grundsubstanzen bestimmt. Diese Werte beziehen sich auf die Anregung im Dauerbogen; die Proben waren in der Anode einer Kohleelektrode, die Stromstärke betrug 9—11 A. Aus dem reichhaltigen Zahlenmaterial, das von Harvey für die halbquantitative Analyse zusammengestellt wordes ist, wurde als Beispiel die Nachweisempfindlichkeit der Linie Mn II 2576 Å ausgewählt; ihre Anregungsenergie beträgt 4,8 eV, die Ionisationsenergie des Mangans ist 7,4 eV. Da aus der Ionisationsenergie der Grundsubstanz in der jeweils das Mangan enthalten war, die Temperatur, die im Bogen herrschte, bekannt ist (Semenova [4]), kann die Nachweisempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur studiert werden. Diese Überlegungen beziehen sich wohlgemerkt nicht auf die absoluten Linienintensitäten, sondern auf die Intensitäten bezogen auf den Untergrund neben der Linie. Die absoluten Intensitäten könnten aus der Gl. (1) berechnet werden, sie interessieren aber nicht, da das Verhältnis Linienintensität zu Untergrundintensität bei zunehmender Temperatur im Bogen untersucht werden soll; ein geeignetes Maß hierfür ist die Nachweisempfindlichkeit. Die Temperaturen lagen in unserem Beispiel zwischen 3200° K bei Kalium und 7700° K bei Kohlenstoff als Grundsubstanz. (Als „Nachweisempfindlichkeit", „sensitivity" definiert Harvey diejenige Mn-Konzentration in der Grundsubstanz, bei der das Verhältnis Linienintensität zur Intensität des Untergrundes neben der Linie 0,5 beträgt.)

In der Abb. 4 ist der Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Logarithmus der Nachweisempfindlichkeit für Mn II 2576 Å wiedergegeben. Auf den ersten Blick sieht man einen regellosen Punkthaufen, eine Zunahme der Empfindlichkeit ist jedenfalls nicht ohne weiteres ersichtlich. Nun muß man aber berücksichtigen, daß der Untergrund bei den einzelnen Grundsubstanzen individuelle Struktur aufweist, so kann z. B. gerade an der betreffenden Stelle im Spektrum ein Grenzkontinuum oder ein Molekülkontinuum der Grundsubstanz liegen. Das hat zur Folge, daß die Nachweisempfindlichkeit geringer ist, als wenn der Untergrund lediglich durch Rekombination, Ionisation oder andere, allen Elementen gemeinsame, nur durch die Temperatur verursachte Vorgänge im Plasma hervorgerufen worden wäre. Berücksichtigt man das, so ist es sinnvoll, eine Leitlinie an den unteren Rand des Punkthaufens zu legen; hierdurch werden diejenigen Punkte ausgewählt, die wahrscheinlich keine individuelle Struktur des Untergrundes an dieser Stelle im Spektrum besitzen. Diese Leitlinie weist eine Erhöhung der Emp-

VOL.
5
1952/5

findlichkeit zwischen 3000° und 6000° K von 12,5 auf 7,3 p.p.m. aus, also nicht einmal eine Verdopplung, obwohl nach Tabelle 3 der Anteil der Elektronen mit der erforderlichen Energie um den Faktor 10^4 vergrößert worden ist; da die gesamte Anzahl der Elektronen im Bogen als konstant angenommen werden kann (Rollwagen [5]), ist auch die Anzahl der anregenden Elektronen um den Faktor 10^4 angewachsen.

Eine Erklärung für die geringe Zunahme der Empfindlichkeit ist, daß die Intensität der kontinuierlichen Strahlung fast in demselben Maße ansteigt, wie die Linienintensität. Eine Abnahme der Strahlungszentren wegen Bildung von Mn III-Ionen dürfte wohl kaum in Frage kommen, sondern im Gegenteil könnte eher eine Zunahme von Mn II-Ionen bei höherer Temperatur angenommen werden.

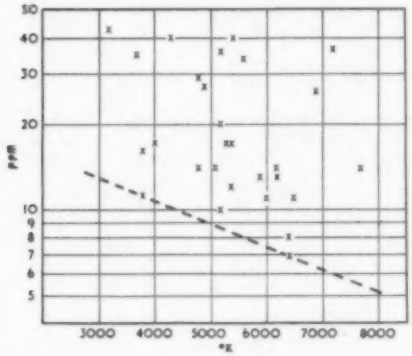


Abb. 4. Konzentrationsempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Mn II 2576 Å.

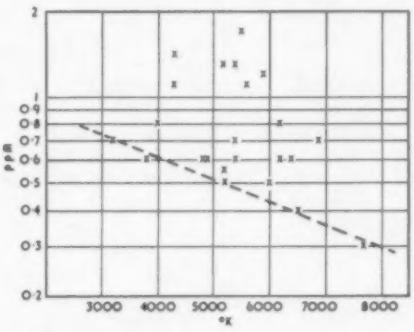


Abb. 5. Konzentrationsempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Be I 2349 Å.

In der Abb. 5 ist ein weiteres Beispiel für eine Atomlinie gezeigt. Die Anregungsenergie für Be I 2348 Å beträgt 5,4 eV. Die Empfindlichkeitszunahme zwischen 3000° und 6000° K geht von 0,73—0,43 p.p.m.; sie hat also fast genau denselben Temperaturgradient wie im ersten Beispiel.

Diese beiden Beispiele zur Temperaturabhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit zeigen, wie gering die Chance ist, eine im Vergleich zum Untergrund sehr schwache Linie durch Erhöhen der Temperatur über den Störpegel hinauszuheben. Die beiden übrigen oben erwähnten Möglichkeiten das zu erreichen, nämlich Verminderung der Untergrundintensität und Vermehrung der Strahlungszentren, sind dagegen im P.-Funken verwirklicht.

Auf Grund aller dieser Überlegungen kann man also folgende Deutung für das Auftreten der Linien der Nichtmetalle im Spektrum des P.-Funkens geben:

Die Bedingungen für die Emission der Ionenlinien sind im üblichen Bereich der Spektralanalyse von 2000—7000 Å günstiger, weil dort das Termschema der Nichtmetallionen besser paßt als das der Atome. Im P.-Funken wird aber wegen des verminderten Drucks ein beträchtlicher Anteil des Materials ionisiert. Wegen der großen räumlichen Ausdehnung des strahlenden Volumens ist trotz des geringen Dampfdrucks die Anzahl der Strahlungszentren so groß, daß die Linien der Ionen aus dem Untergrund heraustreten können. Günstig wirkt sich hierbei die starke Verminderung der Untergrundintensität bei vermindertem Druck aus.

V. Zusammenfassung

Das in einer früheren Arbeit veröffentlichte Material über den P.-Funken bei verschiedenen Drucken wird gedeutet. Ein Funkenmodell wird berechnet und es ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung von Rechnung und Experiment. Es zeigt sich, wie entscheidend die Ionisation und deren Abhängigkeit vom Druck ist. An Hand von Termschemata wird versucht, zu erklären, warum die Bedingungen in der Pfeilsticker-Entladung für den Nachweis der Nichtmetalle günstig sind. Beispiele aus der Praxis der Spektrochemie lassen erkennen, wie verhältnismäßig wenig die Temperatur das Verhältnis Linienintensität zu Untergrundintensität verändert.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Dr. H. Kaiser, möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, seine wertvolle Unterstützung und seine Ratschläge, recht herzlich danken.

Literaturverzeichnis

[1] Stetter, A.; Spectrochim. Acta 1953 **5** 350. [2] Pfeilsticker, K.; Spectrochim. Acta 1941 **1** 424. [3] Harvey, C. E.; A Method of Semi-Quantitative Spectrographic Analysis. Published by Applied Research Laboratories. Glendale, California 1947. [4] Semenova, O. P.; Comp. rend. acad. sci. U.S.S.R. 1946 **51** 683. Ahrens, L. H.; Spectrochemical Analysis, Addison-Wesley Press, Inc., Cambridge 42, Mass. 1950. [5] Rollwagen, W.; Spectrochim. Acta 1941 **1** 66.

VOL.
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 469 to 470. Pergamon Press Ltd., London

A developing tank for the uniform development of spectrographic film

F. WOUTMAN

Analytical Research Institute, Complex Lange Kleiweg, Rijswijk (Z. H.), the Netherlands

(Received March 1953)

Introduction.

Manual methods of development which are used by many spectroscopists, in which the developing tank is rocked steadily or use is made of a longhaired brush, only prevent the Eberhardt effect; reproducibility and uniformity of development cannot be achieved in this way.

The production of devices which pretend to give reproducible and uniform development has been taken in hand by some users and producers of spectrographs [1], [2] as well as by investigators of emulsion properties [3], [4], [5], [6], [7].

In the author's opinion existing developing machines or tanks for spectrographic use do give good reproducibility, but in many cases the uniformity of development is not attained, because of systematic differences in the flow of the developer; consequently the validity of some published work dealing with the effect of wave-length on contrast factor, for example, is doubtful.

On the other hand many instruments designed by investigators of emulsion properties fulfil both the requirements of reproducibility and uniformity; but usually they require a large volume of developer, for example, requiring one litre or more of developer for a plate or film up to 25 cm long. This is excessive when 75 cm film length is used. Since in order to speed up spectrographic analysis rapid developers are sometimes used and these soon lose their activity when oxidised by the atmosphere, it is extravagant to use a tank of such large capacity with rapid developers.

Purpose.

The author aimed at devising an apparatus to meet the following requirements:

a) reproducible development of 35 mm film in strips up to 75 cm long;
b) development to be uniform along the length and width of film;
c) a tank capacity of about 250 ml;
d) minimum chance of damaging the emulsion layer;
e) simple handling in darkness;
f) easy to clean and fill;
g) compact.

Description of developing machine.

A photograph of the apparatus is shown in Fig. 1; it is all made of 1 mm thick stainless steel sheet and is 343 mm long, 160 mm high and 140 mm wide.

The actual developing tank is a hemi-cylindrical trough 56 mm in diameter formed in the upper surface of the steel plate, 10 mm from the front edge and parallel to it. The film carrier is an ebonite roller 35 mm in diameter with a 12 mm stub shaft at each end fitted into bearings at each end of the developing tank. An axial handle is provided at one end of the cylinder and a gear-wheel at the other; when the roller is laid in its bearings the teeth of the gear wheel engage with a driving gear on the low speed shaft of a geared driving motor rotating at 20 to 60 r.p.m.

The film is clipped under a spring at one end, and then rolled between turns of a spiral rib formed on the roller, which has been cut of the correct width and pitch to fit the film neatly. The second end of the film is then fixed by rolling a rubber ring over it.

The tank has a capacity of about 225 ml. It is filled and emptied through a tube beneath it and a three-way tap connected to a bottle of developer and to a sink.

Results.

The efficiency of development was checked with strips of film 75 cm long, uniformly exposed and developed to a transmission of about 50%. The galvanometer deflections all over this surface showed a variability statistically similar to that of the galvanometer deflections without film in the microphotometer, but with the deflection reduced to about 50% of the full scale deflection.

Remarks.

The temperature of the developer must be controlled to about 1° C; if the darkroom temperature is not constant the space in the bottom of the machine can be enclosed and connected to a

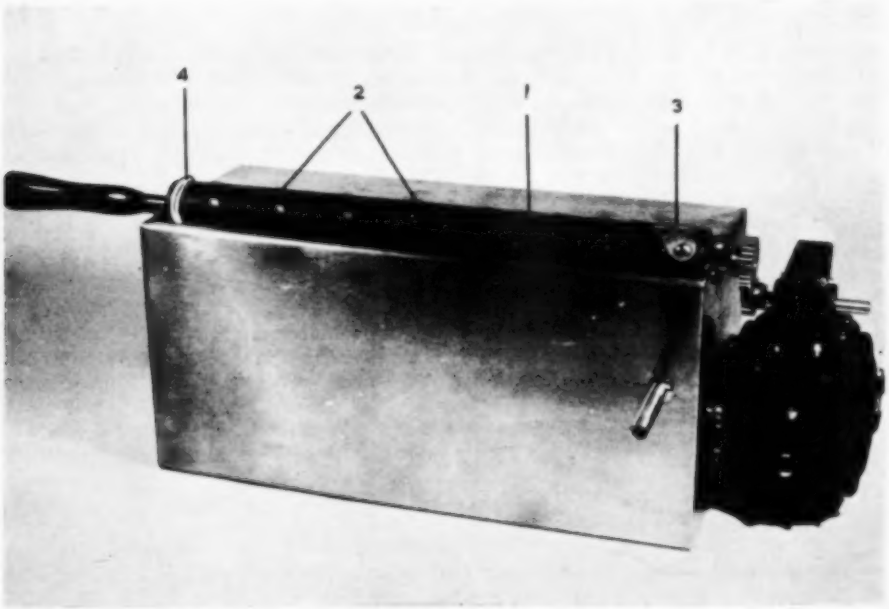


Fig. 1. On the roller (1) the film is held by the clip (3) and the rubber ring (4) between the turns of the helix (s).

thermostat. The same tank can be used for hardening, fixing and washing the film; it would be more elegant to make one machine for all these purposes by pre-forming four parallel troughs in the stainless steel sheet forming the tanks. A modification of the motor drive would also be required.

References

[1] F. BRECH; *Jarrell-Ash Company*, J. Opt. Soc. Amer. 1951 **41** 11. [2] *Applied Research Laboratories*, Glendale, California; A rocking developing machine. [3] M. G. MELLON; Analytical Absorption Spectroscopy, New York 1950, p. 293; an unpublished method devised by R. SCHUSTER, National Institute for Medical Research, London. [4] S. E. SHEPPARD, H. CROUCH; Proc. 7th Int. Congress of Photography, July 1928. [5] W. CLARK; Phot. J. 1925 **65** 76. [6] L. A. JONES, M. E. RUSSELL, H. R. BEACHAM; J. Mot. Pict. Eng. 1937 **28** 1 73. [7] HENNEY, DUDLEY; Handbook of Photography, New York 1939, p. 353.

VOL.
5
1952/5

THIRD INTERNATIONAL SPECTROSCOPY COLLOQUIUM

Held at High Leigh, Hertfordshire, England, from 1st to 4th September 1952.

The contributions to the Third International Spectroscopy Colloquium are, as far as possible, being published in this Journal, although it is not possible to bring them into one issue. The paper on the calibration of precision slits by R. A. MOSTYN and R. V. JURY which appeared in Vol. 5, No. 4, was presented in abbreviated form at the Colloquium, and some of the material included in the two papers on the fundamental vibration bands of hydrogen iodide and of hydrogen bromide which appear in the same number was presented by Dr. H. W. THOMPSON to the Colloquium.

On pages 473 to 499 of this issue are published papers presented at the Session on Spectroscopic Light Sources (Tuesday, 2nd September 1952), followed by the discussion which took place on these papers.

OL.
5
2/53

VOL.
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 473 to 475. Pergamon Press Ltd., London

Communication to the Third International Spectroscopy Colloquium, High Leigh, 1952

Sample preparation in the routine spectrographic analysis of aluminium and its alloys

F. ROHNER

Forschungsinstitut der Aluminium-Industrie A.G., Neuhausen a. Rhf., Schweiz

Working techniques of spectrographic analysis generally, and excitation conditions especially, have been developed to such a degree, that the attainable accuracy is, in most cases, dependent in the first place on sample homogenity. The relative errors from fluctuations in the excitation source, from emulsion irregularities, from the photometric evaluation of line densities can easily be controlled so that each of these error components will amount to less than $\pm 1\%$. But the relative error component resulting from sample inhomogeneity will in most cases for aluminium amount to substantially more than $\pm 1\%$. We felt therefore that sample preparation was the one point on which to concentrate all efforts in order to improve spectroanalytical accuracy.

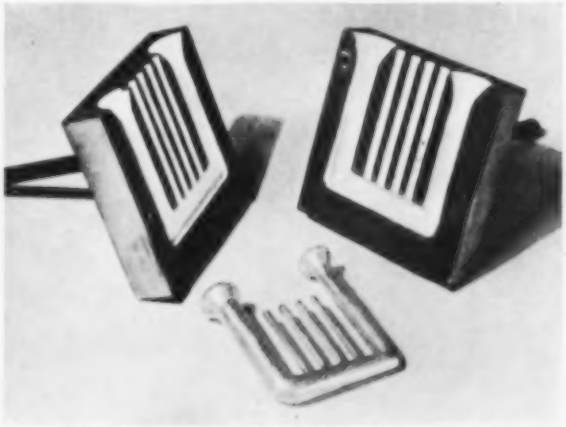


Fig. 1. Iron mould for pins of 4½ mm diameter.

Metals are most homogeneous in the "as wrought" condition, provided that the working temperature has not exceeded the recrystallization limit. We make use of this fact in the preparation of certain standard samples for spectrographic analysis. The preparation of the samples must, however, be simple and rapid, and any possibility of contamination must be avoided. For these reasons casting is almost exclusively used as a mode of sample preparation for the routine analysis of metals. Though we have given much thought to the possibilities of other methods of preparation we came to the conclusion that casting is still the most satisfactory. Casting conditions can however be much improved, especially for routine work in a plant. If you cast an analysis sample, say from an experimental melt in a laboratory, you can prescribe a definite pouring temperature as well as a definite mould temperature. If, however, in a large plant several hundred samples are to be cast per shift you can be sure that a large percentage will be cast without regarding pouring temperatures and other handling prescriptions. Equipment must therefore be designed so as to be as foolproof as possible.

From 1939–1946 we used the mould which is shown in Fig. 1. This is an iron mould for bottom cast pins of 4½ mm diameter. It had two drawbacks:

1. If several samples were cast successively, the mould heated up to temperatures in the neighbourhood of 450° C and samples cast with these high mould temperatures proved to give inaccurate analyses. Even if enough moulds were provided to use them alternately, in order to let them cool, it occurred again and again that one mould was used for casting samples at a rate of, say, 7 in 10 min, which meant a mould temperature of 450° C, structurally bad samples, and inaccurate analyses.

2. The samples showed a tendency to stick to the mould because they could not freely contract when solidifying. In order to get the samples out, the moulds were often maltreated, with kicks and even hammer blows. The result was distorted moulds, mechanically bad samples and again inaccurate analysis; for

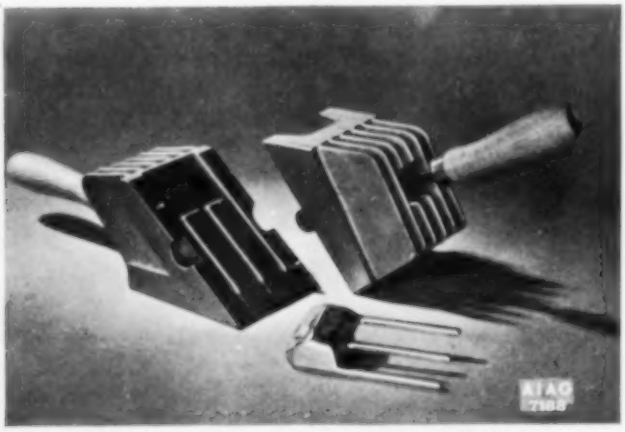


Fig. 2. Aluminium mould for pins of 6 mm diameter.

pins with fins and other mechanical defects cannot be well aligned in the spark stand.

In 1945 we began experimenting with different mould types to improve these unsatisfactory conditions. The result is the mould which is shown in Fig. 2. This mould has been introduced in one of our plants in 1947. After having given satisfaction there for 3 years, we provided similar moulds for all our other plants in 1950.

This mould differs considerably from the one we used before. It is a top pour mould, machined from an aluminium alloy. Moreover it is fitted with integrally cast cooling fins. These together with the high heat conductivity of aluminium ensure that the mould temperature never becomes too high, even when the mould is continuously used to cast one sample after another. The pins from this mould have a diameter of 6 mm. This is an advantage in so far as the pins, even in high purity aluminium, are strong enough to resist normal handling. The 4½ mm pins from the old mould bent too easily, but for the sake of chilling rate the pin diameter could not be increased there. In our new mould the sample can freely contract in any direction when solidifying and no sticking to the mould occurs.

These moulds are cast in Anticorodal casting alloy (5·0 % Si, 0·7 % Mg, 0·7 % Mn), machined and anodised. They require much less machining than our former iron moulds and are therefore less expensive. A definite improvment in sample homogenity and analysis accuracy can be demonstrated for most alloys and elements.

VOL.
5
1952/5

We found it very pronounced for magnesium in Y Alloy (4% Cu, 2% Ni, 1·5% Mg). Samples were cast in the two moulds from one and the same melt. 30 spectrograms from each of the samples gave a mean quadratic error in the magnesium determination of $\pm$ 3·6% for the new aluminium mould as compared to $\pm$ 4·7% for the old iron mould. The samples from the aluminium mould could be shown metallographically to have a much finer structure than the sample from the iron mould (Fig. 3, right: aluminium mould, left: iron mould).

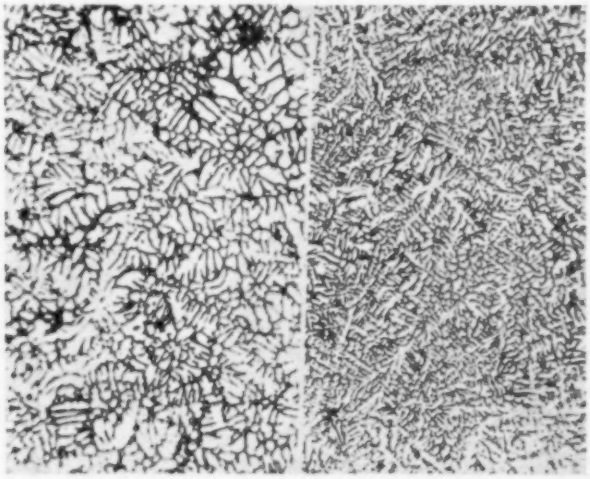


Fig. 3. Photomicrographs of 2 samples from one and the same melt, Alloy Y, right: cast in aluminium mould; left: cast in iron mould. Etched in HNO_3 + HF. ×100.

For the analysis of pure aluminium and of Raffinal (99·99% Al) we spark or arc two 6 mm electrodes with hemispherical tips against one another. For most alloys we spark one sample electrode with a hemispherical tip against a graphite counter electrode with a conical tip. We have also experimented with disk samples against graphite- and high purity aluminium—counter electrodes. For the analysis of pure aluminium and Raffinal the pin technique is definitely preferable; it gives higher sensitivity and better accuracy. For the analysis of alloys both techniques can be used with equal success. Where samples cannot be taken from the melt, *i.e.* for the analysis of semi-fabricated and finished products the point to plane technique may have its advantages.

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 476 to 482. Pergamon Press Ltd., London

Communication to the Third International Spectroscopy Colloquium, High Leigh, 1952

Probleme der Leuchtanregung im elektrischen Funken

JAN VAN CALKER

Physikalisches Institut der Universität Münster in Westfalen

Summary—For the quantitative spectrochemical determination of the components of an alloy, the parameters of the spark source are of fundamental importance. This becomes evident from measurement of variation of the intensity of the lines with time during a single spark. By variation of the composition of the alloys the effect of the different alloy-components on the line-intensity concentration curve can be observed. These can be related to the metallographic behaviour of the alloys, as deduced from the equilibrium-diagram.

Die Leuchtanregung im elektrischen Funken gehört noch immer zu den in der Spektrochemie am häufigsten angewandten Methoden zur Gewinnung der Spektren der Untersuchungsmaterialien, obwohl unsere Kenntnisse über den elektrischen und optischen Mechanismus gerade dieser Entladungsart noch sehr lückenhaft sind. Die Vielzahl der Faktoren, die an dem Zustandekommen des Spektrums einer Funkenentladung beteiligt sind, zeigt sich besonders deutlich, wenn Elektrodenmaterial verwendet wird, in dem gleichzeitig mehrere Elemente enthalten sind. Ändert man dessen Zusammensetzung systematisch, so erwartet man im allgemeinen einen linearen oder mindestens einfachen Zusammenhang zwischen der Konzentration und den Intensitätsverhältnissen der beteiligten Linien. Neben Beobachtungen an zahlreichen Systemen, die dieser Erwartung in allen Einzelheiten entsprechen, kennen wir heute viele Kombinationen von Elementen, bei denen — häufig nur in einem beschränkten Konzentrationsbereich — scheinbar unsystematische Störungen des Anregungsmechanismus vorliegen.

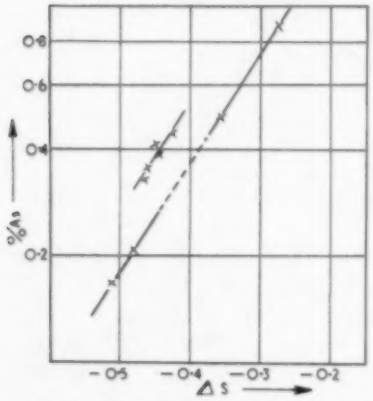


Abb. 1. Störung der ΔS-Werte von Cu + n% As durch partielle Oxydation (As 2349, Cu 2357).

So beobachten wir [1] z. B. im System Cu + n% As zwischen 0,3 und 0,5% As eine auffällige Verschiebung der Eichgeraden (Abb. 1), und auch unsere Untersuchungen über das Problem der dritten Analysenpartner [2] zeigten, daß ganz geringfügige Variationen in der Zusammensetzung des Elektrodenmaterials folgenschwere Veränderungen im Entladungs- und Anregungsmechanismus der Funken verursachen.

Wir wissen heute, daß ein Teil der Erscheinungen auf Schlackenbildung auf den Elektroden und die Entstehung von isolierenden Oxydschichten zurückzuführen ist. Diese bedingen einen ungleichmäßigen Funkenübergang. Man beobachtet Zündverzögerungen und Spannungssteigerungen am Funken. Gelegentlich kriecht die Entladung auch an den Elektroden empor, und es bilden sich die von KAISER und

WALRAFF [3] beschriebenen Übergangsformen zwischen Funken- und Glimmentladung aus.

Elektrodenmaterial, bei dessen Verwendung sich anomale Funkenentladungen der beschriebenen Art ausbilden, läßt sich natürlich nicht an Hand einer Legierungsreihe analysieren, deren Elektroden ungestörte Funkenfolgen liefern. Unterdrückt man aber die Oxydationserscheinungen in der Funkenstrecke durch Einsetzen einer Spektralkohle als *untere* Elektrode, dann bleibt die metallische Oberfläche der oberen Elektrode erhalten, die Funkenentladung geht jetzt ungehemmt über, und ihre Spektren liefern reproduzierbare Analysenergebnisse. Ganz allgemein beobachtet man häufig bei Verwendung einer unteren Kohlegegenelektrode eine verminderte Streubreite der Intensitätsverhältnisse bei mehrfacher Wiederholung ein und derselben Aufnahme, wie dies am Beispiel einer Bleilegierung mit 4% Cadmium in Abb. 2 gezeigt wird.

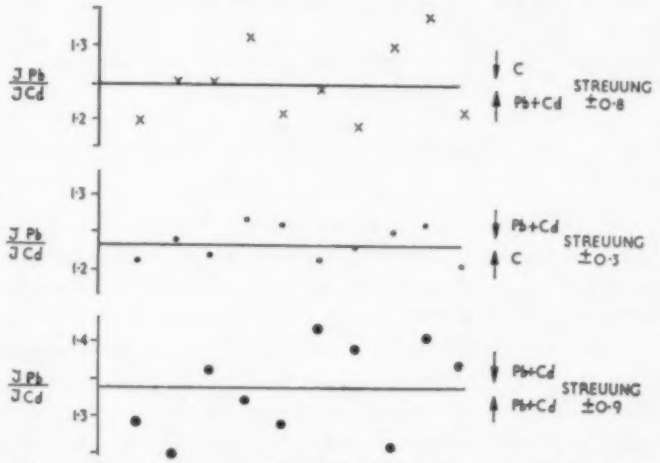


Abb. 2. Streubreite des Intensitätsverhältnisses der Analysenlinien einer Legierung Pb + 4% Cd im Zusammenhang mit der Elektrodenanordnung.

Während man in der beschriebenen Weise die Oxydationsvorgänge weitgehend unterdrükken kann, besteht andererseits die Möglichkeit, die Entladung dadurch zu stabilisieren, daß gerade ein sehr stark zur Oxydbildung neigendes Element, wie Aluminium, Magnesium oder dergleichen, als Gegenelektrode verwendet wird. Dann überziehen sich beide Elektroden mit einem dichten weißen Oxydbelag, die Entladung konzentriert sich, wie unter anderem TIBOR TÖRÖK [4] zeigen konnte, auf eine eng umgrenzte Fläche, und die Spektren geben gut reproduzierbare Intensitätsverhältnisse der Linien von Grund- und Zusatzelement und auch der Entladungscharakter, kontrolliert durch die Intensitätsverhältnisse der Funken — zu den Bogenlinien des Grundelementes, bleibt konstant. R. BERTA und A. PALISCA [5] benutzen so Bi als Gegenelektrode zur Stabilisierung der Entladung bei der Analyse von Kupferbronzen.

In beiden Fällen also, sowohl bei der Verwendung von Kohle als Gegenelektrode, wie bei der Bestäubung der Analysenstrecke durch das Oxyd einer stark oxydierenden metallischen Gegenelektrode, wird der Funkenübergang durch einen Eingriff in den elektrischen Entladungsmechanismus stabilisiert. Ob dabei durch die neu der Funkenstrecke zugeführten Bestandteile auch die spektralen Anregungsprozesse unmittelbar beeinflußt werden, läßt sich heute noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Immerhin kann man zeigen, daß die spektroskopischen Eigenschaften aller in der Analysenstrecke leuchtenden Elemente für das gesamte von ihr ausgesandte Licht außerordentlich bedeutungsvoll sind.

Für das spektrochemische Verhalten eines Elementes sind unter anderem maßgebend: Die Anregungsspannungen und Anregungsfunktionen seiner wichtigsten Linien, seine Ionisierungsspannung und der Charakter des ganzen Spektrums, je nach der Anzahl der Linien, ihrer Stärke usw.

Die Anregungsfunktion liefert bei Anregung durch Elektronenstoß den funktionalen Zusammenhang zwischen der Intensität einer Spektrallinie und der zu ihrer Erregung bei festgehaltenem Druck erforderlichen Elektronenenergie. Auch für die Anregung im Funken wird sich also die Anregungsfunktion unmittelbar auswirken.

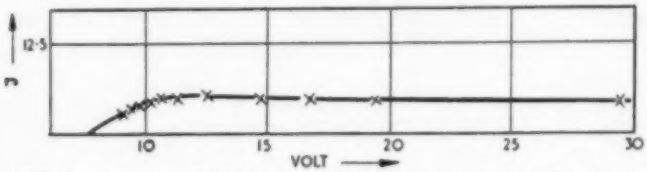


Abb. 3. Anregungsfunktion der Cd-Kombinationslinie 3500 nach LARCHÉ [8].

Die typischen Funkenfolgen, wie sie z. B. der FEUSSNERsche Funkenerzeuger liefert, sind zusammengesetzt aus einzelnen Oszillationen, in denen sich die Kapazität des Schwingungskreises entlädt. Die Energie nimmt also von der den ersten Durchschlag bewirkenden Teilentladung zu jeder folgenden um einen bestimmten Bruchteil ab, bis schließlich die Spannung am Kondensator unter die Zündspannung abgesunken ist.

Wir haben also, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Drucke, Verhältnisse im Funken, die mit denen in einer Elektronenstoßapparatur unmittelbar verglichen werden können. In beiden Fällen dienen systematisch steigende bzw. fallende Elektronenenergien zur Linienanregung, nur mit dem Unterschied, daß in der Elektronenstoßanordnung mit einheitlichen Elektronenenergien gearbeitet wird, während in den einzelnen Zeitabschnitten des Funkens jeweils Maxwell-Verteilung der Elektronenenergie vorliegen dürfte.

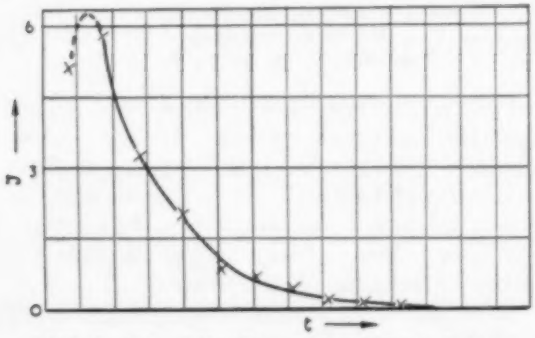


Abb. 4. Intensitätszeitkurve der Cd-Linie 3500.

Eine stroboskopische Auflösung des spektralen Leuchtens gesteuerter Funkenentladungen muß also einen zeitlichen Intensitätsverlauf der verschiedenen Linien ergeben, der von den jeweiligen Anregungsfunktionen stark abhängig ist.

Wir [6] haben nun mit einer Drehspiegelanordnung, die synchron mit dem Unterbrecher des FEUSSNERschen Funkenerzeugers rotiert, die einzelnen Teilentladungen des Funkens so voneinander räumlich getrennt, daß wir die verschiedenen zeitlichen Bereiche nacheinander auf den Spalt des Spektrographen abbilden können. Die Spektren, die sich auf diese Weise von ein und demselben Elektrodenmaterial aus verschiedenen Zeitabschnitten des Funkens gewinnen lassen, zeigen nun in der Tat erhebliche Unterschiede. Wir beobachten mit unserer Anordnung in Übereinstimmung mit ANTHEUNISSENS [7], daß Bogenlinien zu Beginn der Entladung mit geringer Intensität erscheinen, um dann zu einem Maximum anzusteigen und gegen

Ende des Funkens relativ langsam wieder abzufallen. Funkenlinien dagegen sind gleich zu Anfang sehr intensiv und fallen dann sehr steil zu geringen Intensitäten ab.

In diesen Intensitätsverlauf geht neben der Elektronenenergie natürlich maßgeblich der Dampfdruck des Elektrodenmaterials mit ein. Glücklicherweise ist nun die Anregungsfunktion der Cd-Kombinationslinie 3500 Å weitgehend unabhängig von der Elektronenenergie (Abb. 3), so daß die Intensitätszeitkurve dieser Linie im wesentlichen den Verlauf des Dampfdruckes in den verschiedenen zeitlichen Bereichen der Entladung wiedergibt (Abb. 4). Dieser Dampfdruckverlauf gilt nun aber selbstverständlich auch für alle übrigen Linien des Cd und beeinflußt den Verlauf ihrer Intensitätszeitkurven*.

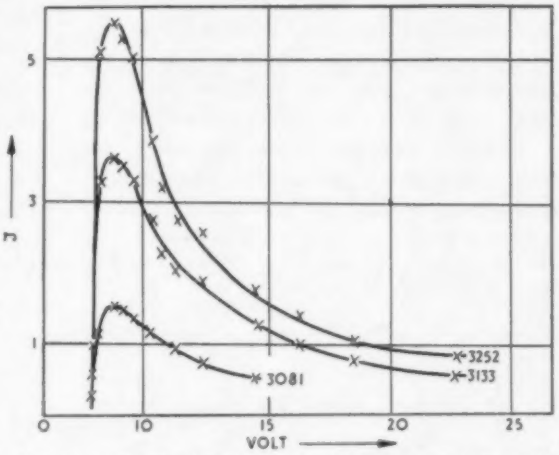


Abb. 5. Anregungsfunktionen der Cd-Triplett-Linien 3252, 3133 und 3081 nach LARCHÉ [8].

Ein Vergleich der Anregungsfunktionen des Cd-Tripletts 3252, 3133 und 3081 Å mit den dazugehörigen Intensitätszeitkurven (Abb. 5 und 6) zeigt den unmittelbaren Zusammenhang. Nicht nur der Verlauf der Kurven wird annähernd richtig wiedergegeben, sondern auch die Intensitätsverhältnisse entsprechen in beiden Darstellungen der ORNSTEIN-BURGERschen Intensitätsregel.

Das gleiche gilt von den entsprechenden Kurven für das Zn-Triplett der analogen Anregungsstufe 3345/6, 3302,7 und 3282; $2^3P_2 - 3^3D_{1\,(2)\,(3)}$ (Abb. 7 und 8).

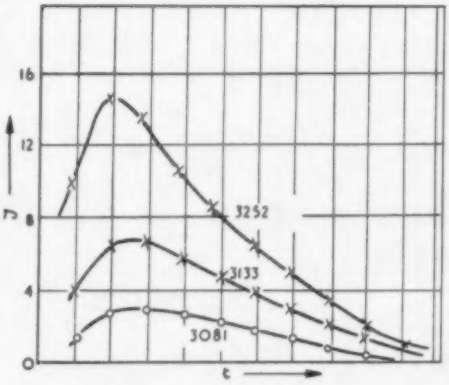


Abb. 6. Intensitätszeitkurven der Cd-Linien 3252, 3133 und 3081.

Da in den gewählten Darstellungen die Intensitätszeitkurven mit kleinen Abszissenwerten (Zeit) bei hohen Elektronenenergien beginnen, während die Anregungsfunktionen mit kleinen Elektronenenergien anfangen, verlaufen sie gewissermaßen umgekehrt wie die letzteren. Einem steilen Anstieg der Anregungsfunktion entspricht ein relativ sanfter Anstieg der Intensitätszeitkurve bei Cadmium, während dem flachen Anstieg der Anregungsfunktion des Zinks ein steiler Anstieg der Intensitätszeitkurve des Zn entspricht.

Wenn sich so die Anregungsfunktionen der verschiedenen Linien unmittelbar in deren zeitlichem Verlauf auswirken, ist selbstverständlich, daß auch alle anderen Linien diesen Intensitätsverlauf maßgeblich beeinflussen. Denn jede Linie hat ja entsprechend ihrer Anregungsfunktion für Elektronen einer bestimmten Energie

* Einzelheiten hierzu vergl. Dissertation E. TACKE, Münster 1953.

entsprechend der Lage ihres Maximums einen besonders hohen Wirkungsquerschnitt. Für alle übrigen Linien, die gleichzeitig emittiert werden, stehen also Elektronen dieser Energie in geringerer Anzahl zur Verfügung, als wenn das Element, zu dem die fragliche Linie gehört, nicht in der Lichtquelle vorhanden wäre.

Durch den angedeuteten Mechanismus werden sich also vielleicht einige der Intensitätsverschiebungen erklären lassen, die beim Einbringen gewisser Elemente in die Lichtquelle in deren Spektrum auftreten.

Neben den vorstehend behandelten Auswirkungen des elektrischen Entladungsmechanismus auf die spektralen Anregungsprozesse soll nun noch auf die Bedeutung der thermischen und metallographischen Eigenschaften des Elektrodenmaterials eingegangen werden.

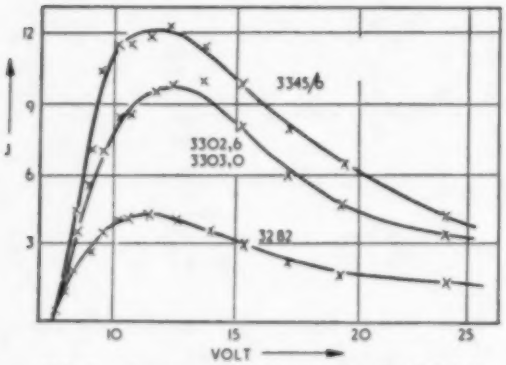


Abb. 7. Anregungsfunktionen der Zn-Triplett-Linien 3345/6, 3303 und 3282 nach LARCHÉ [8].

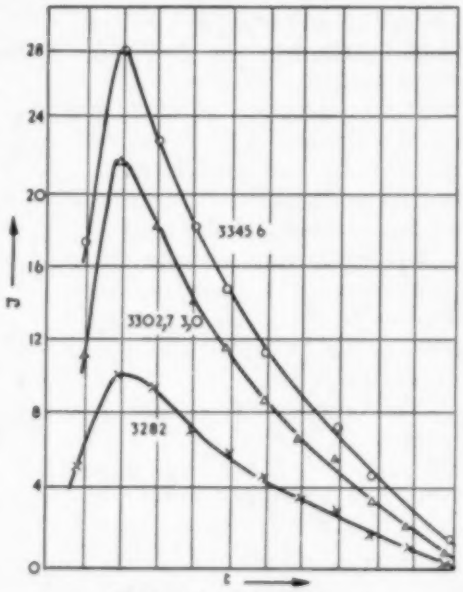


Abb. 8. Intensitätszeitkurven der Zn-Linien 3345/6, 3303 und 3282.

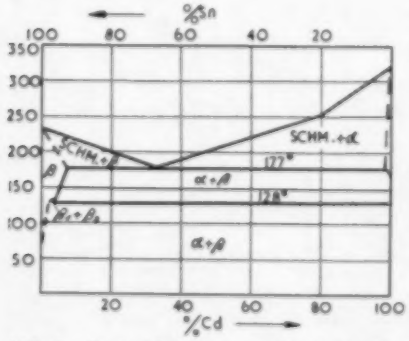


Abb. 9. Zustandsdiagramm des Systems Sn-Cd.

Im Rahmen einer Untersuchung über die Bedeutung „Dritter Analysenpartner" wurde eine Legierungsreihe Sn + 2% Bi + n% Cd hergestellt, bei der also das Mengenverhältnis von Zinn zu Wismuth immer konstant gehalten wurde, während steigende Cadmiummengen hinzugelegt wurden. Das System wird also, insbesondere bei hohen Cadmiumkonzentrationen, im wesentlichen durch die beiden Partner Sn und Cd bestimmt.

Das Zustandsdiagramm des Systems Sn-Cd (Abb. 9) zeigt, daß die beiden Metalle im flüssigen Zustand vollkommen miteinander mischbar sind, während sich im festen Zustand eine Mischungslücke fast über den ganzen Konzentrationsbereich erstreckt. Der eutektische Punkt liegt bei 177° und 33% Cd, bzw. 67% Sn. Dieser Sn-reiche Mischkristall zerfällt bei etwa 128° C in ein Eutektoid aus Cd-reichem Mischkristall mit etwa 0,2% Sn und Sn-reichem Misch-

kristall mit etwa 98% Sn. Die charakteristischen Konzentrationen des Systems liegen bei etwa 33% Cd und 4% Cd. Im ersten Fall liegt ein Eutektikum, im zweiten Fall ein Eutektoid vor.

Besteht nun irgendein Zusammenhang zwischen den Anregungsprozessen in der Funkenstrecke und den metallographischen Verhältnissen des Elektrodenmaterials, so muß sich dies auf den spektralen Charakter der Entladung, ausgedrückt durch die ΔY-Werte von „Fixierungspaaren", d. h. von Funken- und Bogenlinien der beteiligten Elemente auswirken.

Die Abb. 10 zeigt das Ergebnis unserer Messungen an den Linienpaaren Sn II 3352/Sn I 2913, Sn II 3352/Sn I 3142 und Cd II 2573/Cd I 3133, die die Überlegung bestätigen. Die ΔY-Werte aller drei Linienpaare zeigen charakteristische Extremwerte gerade bei den Konzentrationen, die auch im Zustandsdiagramm besonders ausgezeichnet sind. Es ist bemerkenswert, daß auch die Linien des Bi,

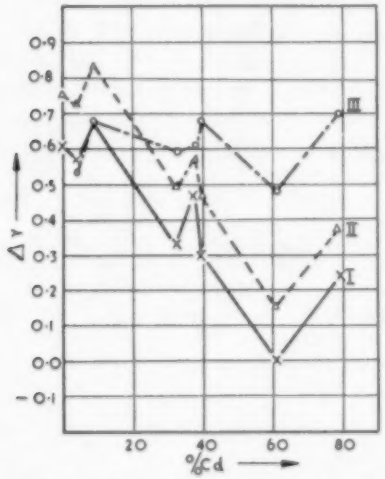


Abb. 10. ΔY-Werte der Linienpaare Sn II 3352/Sn I 2913 (Kurve I) Sn II 3352/Sn I 3142 (Kurve II) und Cd II 2573/Cd I 3133 (Kurve III) in einer Legierungsreihe Sn + 2% Bi + n % Cd in Abhängigkeit von der Cd-Konzentration.

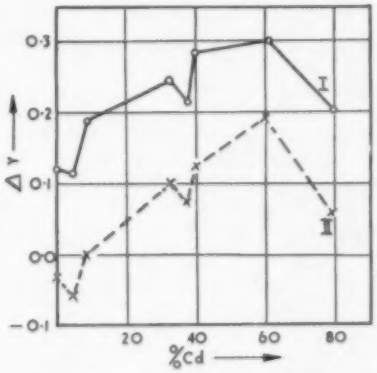


Abb. 11. ΔY-Werte der Linienpaare Sn I 2913/Bi I 2898 (Kurve I) und Sn I 3142/Bi I 2898 (Kurve II) in einer Legierungsreihe Sn 2% Bi + n % Cd in Abhängigkeit von der Cd-Konzentration.

welches dem System in festem Konzentrationsverhältnis zum Sn zulegiert ist, die entsprechenden Schwankungen bei den kritischen Cd-Konzentrationen, wie Abb. 11 zeigt, mitmachen*.

Gleichzeitig beobachtet man, wie die durch den dritten Partner, das Cadmium, verursachte Änderung des spektralen Charakters sich, auch abgesehen von den singulären Stellen, über den ganzen Konzentrationsbereich auf die ΔY-Werte der Sn- zu den Bi-Linien, also „Analysenlinienpaare", die bei festgehaltenem Konzentrationsverhältnis an und für sich konstant sein sollten, auswirkt. Daß alle Kurven bei hohen Konzentrationen oberhalb 60% Cd eine Änderung ihrer Richtung aufweisen, liegt sicher an den veränderten Oxydationsverhältnissen, die sich schon äußerlich durch den Oxydbelag erkennen lassen und für unser Problem hier außer Betracht bleiben können.

* Einzelheiten hierzu vergl. Dissertation R. Wienecke, Münster 1953.

Auch an anderen Legierungsreihen beobachteten wir in den Konzentrationsbereichen, in denen das Zustandsdiagramm Besonderheiten aufweist, Anomalien der ΔY-Werte von „Analysen- und Fixierungspaaren". Da sich an den Stellen, wo ein Übergang von einem Mischkristall zu einer heterogenen Phase oder ein eutektischer Punkt vorliegt, das Gefüge der Legierung stark ändert, ergibt sich aus diesen Beobachtungen unmittelbar eine Wechselwirkung zwischen dem metallographischen Verhalten des Elektrodenmaterials und dem Anregungsmechanismus im Funken.

Zusammenfassung

Für die quantitative spektrochemische Bestimmung der Bestandteile von Legierungen sind die Parameter der Leuchtanregung von ausschlaggebender Bedeutung. Dies zeigen Messungen des zeitlichen Verlaufs der Linienintensität der beteiligten Elemente, die in Beziehung zu den zugehörigen Anregungsfunktionen gebracht werden. Durch Variation der Zusammensetzung der Legierungen läßt sich die Auswirkung der verschiedenen Legierungspartner auf den Intensitätsverlauf der Spektrallinien beobachten. Es ergeben sich Zusammenhänge mit dem metallographischen Verhalten der Legierungen, so wie dies dem Zustandsdiagramm zu entnehmen ist.

Literatur

[1] VAN CALKER, J.; Spectrochim. Acta 1944 **2** 340. [2] VAN CALKER, J. und WIENECKE, R.; Z. ang. Physik 1952 **4** 210. [3] KAISER, H. und WALLRAFF, A.; Ann. Physik 1939 **34** 297. [4] TÖRÖK, T.; Spectrochim. Acta 1943 **2** 299. [5] BERTA, R. und PALISCA, A.; Metallurg. Ital. 1949 **41** 128. [6] CALKER, J. VAN und TACKE, E.; Z. Naturforsch. 1949 **4a** 573. [7] ANTHEUNISSENS, F.; Spectrochim. Acta 1943 **2** 306. [8] LARCHÉ, K.; Z. f. Physik 1931 **67** 440.

VOL.
5
1952/

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 483 to 490. Pergamon Press Ltd., London

Communication to the Third International Spectroscopy Colloquium, High Leigh, 1952

The behaviour of various metals in emission spectrography

MAURICE MILBOURN

Research Department, Imperial Chemical Industries Ltd., Metals Division

Summary—Observations have been made on changes in spectral density caused by variations in electrical parameters using the General Purpose source unit* with samples of aluminium, copper, iron, lead, magnesium, nickel, tin, titanium and zinc. Although observed changes were very different for each metal, a broad classification may be made into three groups, namely (1) aluminium and magnesium, in respect of which only degree of damping has any considerable effect, (2) copper, iron, nickel and titanium with which in general greater density is obtained when the sample is the negative electrode; with these metals greater density is also obtained when the metal forms the positive electrode to an underdamped discharge, and (3) lead, tin and zinc, with which spectral density is consistently greater with negative polarity.

By correlating the observations with selected properties of the metals, indications have been obtained that volatilisation of the metal may be influenced by its atomic weight, the stability of its oxide and the direction of the electron stream with respect to the metal, but not to any great extent by melting or boiling point, ionization potential, thermal conductivity or work function. With the second group of metals, it has also been established that when the sample is positive the low voltage discharge conditions the surface in such a way as to render it more amenable to attack by the trigger discharge. Certain conclusions of minor practical importance have been drawn from this work, but the main conclusion is that the influence of electrical parameters cannot be considered independently of the metal under test. At the same time, the observations, although to a large extent unrelated, provide a new outlook on spectral problems and a foundation on which further work can be based.

OL.
5
2/53

Introduction

In the course of spectrographic work on various metals, including copper, aluminium lead, zinc, iron and steel, etc., differences in behaviour have been observed from time to time, but hitherto no attempt has been made to correlate such differences or to study them systematically. It has been customary, in fact, to develop techniques for the testing of any one metal solely by observing the effects of various parameters on its spectrum. Experiments have been conducted therefore in which the effects of various parameters on spectral density have been studied systematically in respect of several metals. At the same time, the observations have been correlated with physical properties, in an attempt to find reasonable explanations of spectrographic behaviour, and to define new principles which might well be of value in guiding the establishment of techniques to be used for specified metals and alloys.

Some years ago, a detailed study was made of the behaviour of copper and its alloys in a direct current arc discharge [1]. The conclusions were that volatilization of copper into the arc column is due to the intermediate formation of copper oxide on the cathode, and that excitation of many copper and impurity radiations is frequently confined to the portion of the discharge in the immediate vicinity of the cathode, more uniform excitation conditions being established when there is an excess of copper vapour. An arc discharge, however, is somewhat unreliable, because the electrical parameters are determined by the conditions obtaining in the discharge

* Designed by The British Non-Ferrous Metals Research Association.

itself, and it is being replaced to an increasing extent by controlled sources such as the General Purpose source unit. The latter has been employed in all the work described in the present report.

Experimental work

Tests were made on samples of aluminium, copper, iron, lead, magnesium, nickel, tin, titanium and zinc. The majority of the work was conducted using blocks of metal ¼ to ½ in. thick, having a flat area with dimensions of 3 or 4 in. All materials were of commercial purity, and included, for instance, aluminium of a good pure quality, high conductivity and arsenical copper, a section of a titanium ingot prepared from sponge, etc. The flat surface was prepared by milling or turning, or, for softer materials, by rolling.

The electrodes of the discharge were the flat surface of the metal and a graphite rod 10 mm in diameter with an 80° conical point. The sample was either the cathode or the anode, both polarities being studied. A capacity of 12 μF with 0·06 mH inductance, or of 50 μF with 0·25 mH was used in the low voltage circuit, thus allowing a resistance of 1, 5 or 10 Ω to provide an under-damped, a critically damped or an over-damped discharge respectively. Length of discharge was either 2 mm or 4 mm, and two successive exposures each of 15 sec duration were made with the capacity of 50 μF, whereas two similar exposures each of 60 sec duration were made with the capacity of 12 μF. It will be noted that the product of capacity and exposure time was approximately constant.

In all, therefore, five parameters were studied, namely, time in the discharge at which the exposure was made, at 2 levels; discharge length, at 2 levels; degree of damping at 3 levels; value of capacity, at 2 levels; and polarity at 2 levels. Forty-eight tests, including all combinations of these parameters, were made on each of the nine metals, spectra from a particular metal being included on the same photographic plate. Density of a line typical of the metal concerned was measured in each spectrum, the results being presented graphically in Fig. 1. Relevant physical properties of the metals are included in Table 1.

Observations on spectra and effects of parameters

The densities of carbon lines and cyanogen bands arising from the graphite electrode were consistently stronger when this electrode formed the negative pole. At the same time, the under-damped discharges provided the strongest carbon spectra.

Although the spectra from the various metals were very different, an attempt was made to place them in order of spectral density. Indications were that copper provided weak spectra, and magnesium and lead dense spectra, those from the remaining elements being intermediate in density. The data in Fig. 1 do not illustrate this fact, as the measured lines were chosen solely to be of reasonable density.

Period of exposure

The effect of delaying exposure until the discharge had been running for some time was, in general, not very great. Some increase in density was noticeable with titanium, nickel and copper when the sample was the negative electrode, more particularly with the 50 μF capacity, and also with magnesium, in conjunction with the 12 μF

OL.
5
2/53

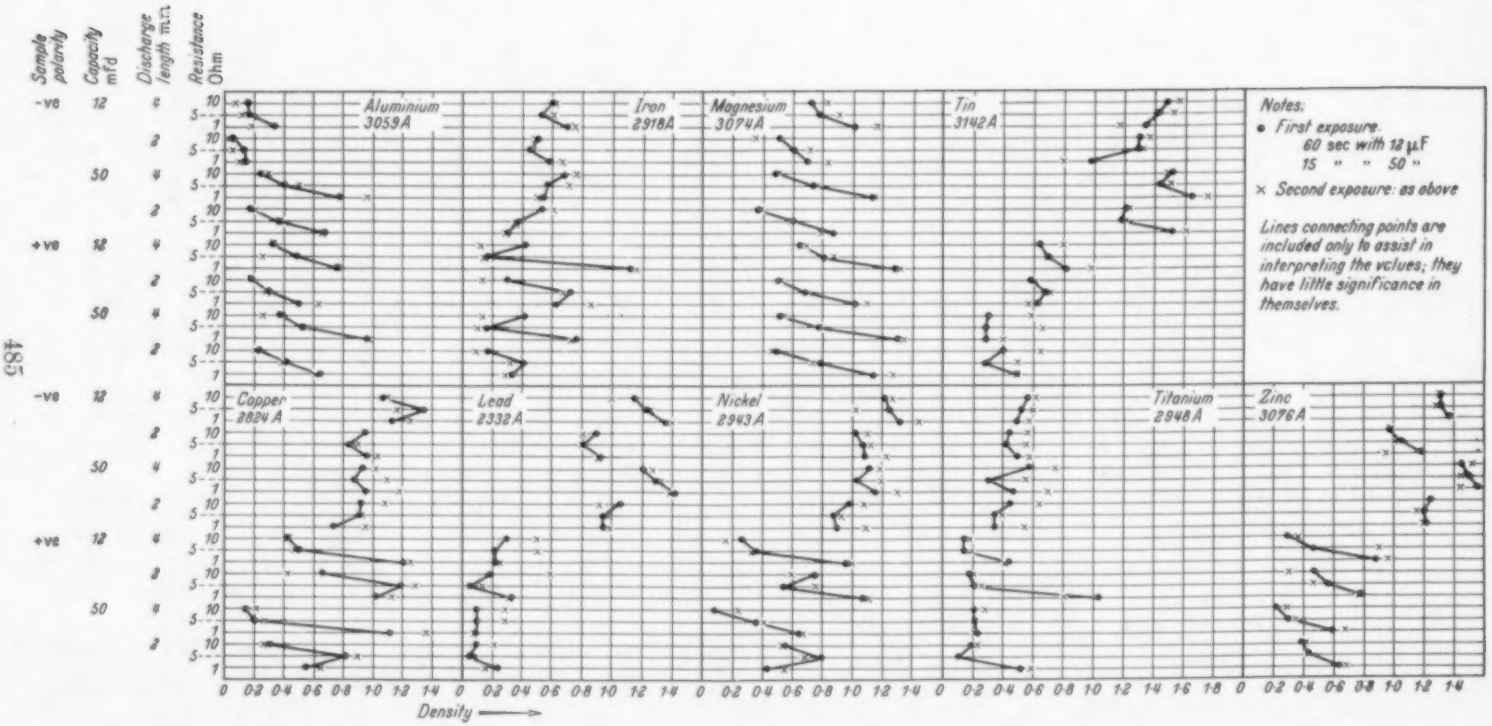


Fig. 1. Densities of specified lines with various values of electrical parameters.

Table 1. Properties of metals for correlation with spectrographic behaviour

	Aluminium	*Copper*	*Iron*	*Lead*	*Magnesium*	*Nickel*	*Tin*	*Titanium*	*Zinc*
Melting Point (° C)	660	1083	1535	327	651	1455	232	1725	419
Boiling Point (° C)	1800	2360	3235	1755	1110	3075	2260	> 3000	913
Ionization Potential (Volts)	5·96	7·68	7·83	7·38	7·61	7·61	7·30	6·07	9·36
Thermal conductivity (Cals/sec ° C cm)	0·48	0·92	0·16	0·08	0·38	0·13	0·15	0·03–0·04	0·26
Work function	3·74	4·47	4·36	4·02	3·46	4·84	4·11	4·09	3·74
Stability of oxide	Al_2O_3 B.P. c. 3000° C	Cu_2O–O 1800° C	$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 1300° C	PbO M.P. 888° C	MgO M.P. 2800° C	NiO–O c. 1300° C	SnO_2 decomp. 1127° C	$TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3$ 2230° C	ZnO sublim. 1800° C
Atomic number	13	29	26	82	12	28	50	22	30

capacity. A similar effect was apparent with tin and lead when the sample was the positive electrode.

Discharge length

Often the spectrum from a 4 mm discharge was denser than that from a 2 mm discharge, more particularly with lead, tin and zinc, used as the negative electrode, indicating that the distribution of radiated intensity across the width of the discharge was substantially uniform. In other instances, there was no great dependence of spectral density on discharge length suggesting that radiations were confined mainly to the vicinity of the electrodes. With copper, nickel or iron as the positive electrode, however, the 2 mm discharge provided the stronger spectrum with nominally critical damping.

Degree of damping

With magnesium and aluminium as positive or negative electrode, and with zinc used as the positive electrode, spectral density increased consistently as the discharge was changed from over-damped to critically damped and finally to the under-damped condition. Discharge currents, measured with a R.F. ammeter, varied in the same way, as indicated in Table 2. In other instances, degree of damping did not greatly affect spectral density, but with copper, iron, nickel and titanium, as the positive electrode, an under-damped discharge generally resulted in a dense spectrum.

Capacity

In the tests under discussion, the use of a larger capacity was expected to increase spectral density, and a proportionately decreased exposure time was therefore employed. Under such conditions, changes in capacity had little effect, except in a few instances where the lower capacity resulted in greater density, as for example

when copper, nickel or tin was used with positive polarity. With aluminium as the negative electrode, however, the higher capacity was the more efficient.

Polarity

With lead, tin and zinc, spectra were consistently denser when the sample was the negative pole, whereas there was a slight effect in the opposite sense with magnesium and aluminium. Copper, iron, nickel and titanium formed an intermediate group, in which weaker spectra were associated with positive polarity except when the discharge was under-damped.

Table 2. Discharge currents provided by G.P. source unit with specified electrical conditions

Currents measured with R.F. ammeter in series with discharge

Capacity	*Inductance*	*Resistance*	*Discharge length*	*Discharge current*
μF	*mH*	*Ω*	*mm*	*amps*
12	0·06	1	2	3·7
			4	3·7
		5	2	2·5
			4	2·4
		10	2	2·0
			4	2·0
50	0·25	1	2	7·1
			4	6·9
		5	2	4·3
			4	4·2
		10	2	3·2
			4	3·1

Interactions between parameters

Definition of the effects of the various parameters, contained in the foregoing paragraphs, indicates that none had a specific influence, the magnitude of which was independent of the level of other parameters. Thus, several anomalies have already been quoted, and there were many others involved in what are evidently complex relationships. For instance, by way of further example, attention may be drawn to the results obtained with copper, iron, nickel or titanium as positive electrode, these being hitherto regarded as a substantially homogeneous group. Again, the effect of degree of damping is not only different for each metal, but interacts also with capacity and discharge length, the behaviour of each metal being, in consequence, highly individual. It may be noted that the particular interaction between degree of damping and discharge length may arise because the resistance in circuit is increased by lengthening the discharge, thereby modifying the degree of damping.

Discussion

Although the parameters studied in this series of experiments have been limited both with respect to number and level, the first and obvious conclusion is that each metal has a highly individual pattern of behaviour. Nevertheless, certain general features emerge. Thus, ignoring minor differences, the metals may be divided broadly into three groups, namely, (1) magnesium and aluminium, with which there is only a negligible polarity effect, and a consistent change in spectral density due to degree of damping, (2) copper, iron, nickel and titanium, which in general volatilize more readily when the sample is the negative electrode, but which provide dense spectra when used as anode with an under-damped discharge, (3) lead, tin and zinc, in respect of which the polarity effect is most pronounced, in that volatilization is much greater when the sample is negative.

Consideration of the properties recorded in Table 1 in conjunction with this grouping indicates that the latter is not the consequence of similarities in melting or boiling points, ionization potentials, thermal conductivities or work function values. On the other hand, stability of oxide, or of other compounds formed on the metal surface, may well be of importance, but titanium then should be classified with aluminium and magnesium rather than with copper and iron. The grouping is most closely allied to order of atomic number, or of a factor closely related to it. Zinc then forms an exception in that its atomic number is nearer to those of copper and nickel than those of tin and lead. The spectral behaviour of zinc, in fact, classifies it with lead when it is the cathode, and with aluminium when it is the anode.

Previous work established that volatilization of copper from the negative electrode is due to the formation there of oxide, and now leads to the supposition that similar effects, possibly involving other compounds, occur with iron, nickel and titanium. This argument might also apply to tin, lead and zinc, but certainly not to magnesium and aluminium, which volatilise equally readily from cathode or anode. However, with most metals volatilization is more readily effected when the sample is the cathode, suggesting that it may be directly attributable to the action of the electron stream. The exceptional behaviour of aluminium and magnesium may arise because they can diffuse against the electron stream.

In considering the results in greater detail, it became apparent that certain features required further elucidation, and supplementary tests were accordingly carried out.

VOL.
5
1952/5

Supplementary tests on the effect of capacity

Various instances have been noted in which an increase in capacity, with a proportionate decrease in exposure time, resulted in a weaker spectrum. In order to ascertain the relative importance of time and capacity, tests were made with aluminium, copper, iron, lead, titanium and zinc, in conjunction with capacities of 0, 4, 12 and 50 μF, a discharge length of 2 mm and a constant exposure time of 30 sec, preceded by 20 sec during which the discharge was running.

With aluminium, spectral density increased regularly with capacity, irrespective of whether the sample was positive or negative or whether the discharge was over-damped or under-damped. Similar results were obtained with the other metals used with negative polarity, but behaviour when the sample was positive was generally less regular except with zinc. Thus, with lead, there was little difference between spectra, employing an under-damped discharge, whereas with an over-damped discharge 50 μF was associated with higher densities than were 0, 4 or 12 μF. With copper and iron, the trigger discharge alone (*i.e.* zero capacity) provided a weak spectrum, the density increasing when low voltage capacity was included, but raising the value of this capacity increased background density, rather than density of copper or iron lines. In respect of titanium, there was little difference in intensities obtained with 12 and 50 μF, used in conjunction with an under-damped discharge, and between those obtained with 0 and 4 μF and used with an over-damped discharge, increase in density with capacity being otherwise normal. Throughout, however, an under-damped discharge was more intense than an over-damped.

The inference to be drawn from these results is that when copper, iron, or possibly titanium forms the positive electrode of an under-damped discharge, the low voltage discharge conditions the surface in such a way that is is rendered more amenable to attack by the trigger discharge. This was confirmed by direct visual observation of the copper spectrum with a transmission grating, which provided a spectral image of the source for each of the visible radiations. With a trigger discharge alone, narrow streaks corresponding with each of the three green copper lines, for instance, could be seen. When a low voltage discharge was added, these green streaks increased in intensity but not in volume, whereas general spectral background became quite intense. If the low voltage was then switched off, again leaving only the trigger discharge, the

green streaks retained their intensity for a few seconds, but thereafter faded rapidly, while the spectral background disappeared immediately. Thus, it was evident that the copper spectrum was being energised mainly by the trigger, and no copper vapour entered the much larger volume occupied by the low voltage discharge.

These observations were extended by comparing two spectra, the first of which was produced using an under-damped discharge with 12 μF capacity, the sample forming the positive electrode, while to obtain the second the same conditions were employed during the pre-burn period, and the low voltage discharge was only switched on for one second at 5 sec intervals throughout the exposure. There was no difference between the densities of the two spectra obtained with copper, iron and titanium, whereas that obtained by the first method was the stronger with zinc and aluminium, and to a lesser extent with lead.

Observations on the attack by the discharge indicated that, when the sample was used as positive electrode in conjunction with an under-damped discharge, a comparatively large area of the sample was covered with a black deposit, which appeared to be carbon. There were other differences between burn marks resulting from attack by the various discharges; these were thought at one time to be significant, but many discrepancies and anomalies have been noted in comparing them with corresponding spectra, and they are therefore not detailed here.

Supplementary tests on distribution of radiation across the discharge

In commenting on the effect of arc length on spectral density, it was suggested that, in certain instances, radiations might be stronger near the poles. Spectra were therefore recorded from aluminium, copper, lead and titanium, an image of the discharge being focussed on the slit, thereby allowing the distribution of intensity across the discharge to be studied. This distribution was substantially uniform with aluminium and titanium, under a representative range of conditions, but copper arc lines tended to be stronger near the sample when it formed the negative electrode, and lead arc lines behaved similarly when the sample had the opposite polarity. Lead spark lines were concentrated in the vicinity of the poles under a variety of electrical conditions.

One noteworthy feature was the uniformity of distribution of all copper radiations when the metal formed the positive electrode, although it has been established that excitation is due almost entirely to the trigger discharge under these conditions. Brass spectra demonstrated very similar effects in respect of both copper and zinc radiations, the behaviour of zinc being, in fact, controlled by that of copper. This factor may contribute to good reproducibility in the estimation of zinc in brass.

Carbon lines, and lines due to impurities in the graphite, such as calcium and titanium, generally arose from the region in the vicinity of the graphite electrode. Oxygen and nitrogen lines were also observed in the same region, particularly with under-damped discharges.

Conclusions

The work reported here comprises mainly a number of observations, which, because they are apparently unrelated, do not lend themselves readily to the forming of theoretical deductions. Indications are, however, that factors which may be of importance in determining spectral behaviour include atomic number of the sample, stability of oxides or other compounds which may be formed at high temperatures, direction of the electron stream with respect to the metal, and conditioning of the sample by the low voltage discharge.

The observations make it clear, however, that the effect of electrical and other parameters on spectra can only be considered in relationship to the metal under test.

There has been a tendency in the spectrographic literature to make theoretical deductions on the effect of electrical parameters and to apply them generally to all types of electrodes. Thus, Kaiser [2] deduced that spectral behaviour could be defined in terms of the total energy consumed by the source and the length of time occupied by each individual discharge. His experiments, however, had been conducted with magnesium, and different results might well have been obtained with a material which behaves in a less regular way.

Practical considerations

No observations have been made in the course of this work on the behaviour of impurities or added constituents in the metals considered. Such observations should of course be included in any comprehensive survey of spectrographic behaviour, but the present work may be regarded as a foundation on which guiding principles could be built.

Continuous background may be a troublesome feature in the interpretation of spectra, particularly when corrections have to be made to measured line density. As a general guide, the present work indicates that the line to background ratio is likely to be greatest when the sample is the negative electrode and an overdamped discharge is employed.

There is some slight evidence for assuming that electrical parameters may have a greater influence when the sample is the positive electrode and that parameters associated with the sample will exercise a greater influence with the opposite polarity. This has received support from recent tests on 85/5/5/5 copper-zinc-tin-lead alloys, in which the use of an under-damped discharge with sample positive provided much more favourable results than those obtained in previous tests, the results from which had apparently been upset by inter-element effects and the presence of complex phases.

No firm conclusions can be drawn as to the techniques which should be used for the analysis of titanium. This metal certainly behaves very differently from aluminium and magnesium, but it is also sufficiently different from copper, iron and nickel to warrant separate investigation.

The value of this work probably lies in the fact that it provides a new outlook on spectral problems and a foundation on which further work can be based. The mechanism of electrical discharges is clearly a very complex phenomenon, and future work on its elucidation can only be sporadic. Such work should probably include observations on the behaviour of impurities, on the effect of atmospheres other than air, and microscopic examination of sections of burn marks on various metals.

References

[1] Milbourn, M.; J. Inst. Metals 1943 **69** 441. Proc. Phys. Soc. 1947 **59** 273. [2] Kaiser, H.; Lecture to Industrial Spectroscopy Group, Institute of Physics, 1951.

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 491 to 494. Pergamon Press Ltd., London

Communication to the Third International Spectroscopy Colloquium, High Leigh, 1952

Die Intensitätsverteilung von Spektrallinien in Gasentladungen*

KARL LANG

Institut für angewandte Physik der Technischen Hochschule in Wien

Summary—In discharges in neon excited by direct current, by 50 cycle and by 23 megacycle alternating current, interferometric measurements have been carried out on the spectra. The intensity distribution of various lines at different pressures has been measured, and compared with the calculated intensities. Finally observations are recorded on the strong pressure-broadening of certain groups of the neon and argon spectra.

Einleitung

Die verschiedenen Ursachen, die eine Verbreiterung von Spektrallinien bewirken, lassen sich in zwei Gruppen einteilen. In die erste Gruppe fallen jene Effekte, die eine von der Gasdichte unabhängige Verbreiterung hervorrufen:

1. *Die Strahlungsdämpfung*, die die von den Anregungsbedingungen unabhängige *natürliche Linienbreite* hervorruft.

2. Der *Dopplereffekt*, der die von der Temperatur abhängige *Dopplerbreite* verursacht.

Die zweite Gruppe umfaßt jene Effekte, die eine von der Gasdichte abhängige Verbreiterung bewirken:

1. Die *Stoßdämpfung*. Man unterscheidet hier, je nachdem, ob die strahlenden Atome mit gleichartigen oder ungleichartigen Stoßpartnern kollidieren, zwischen *Eigendruck-* und *Fremddruckverbreiterung*.

2. Der *intermolekulare Starkeffekt*, der durch die Kraftfelder der Nachbaratome eine Verbreiterung der emittierten Linien verursacht.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die wahre Intensitätsverteilung von Spektrallinien bei verschiedenen Anregungsbedingungen zu untersuchen und mit den auf Grund theoretischer Überlegungen berechneten Intensitätsverteilungen zu vergleichen. Es mußte berücksichtigt werden, daß die direkt gemessene „scheinbare Intensitätsverteilung" einer Spektrallinie im allgemeinen nicht mit der „wahren Intensitätsverteilung" übereinstimmt, sondern durch den Einfluß des abbildenden optischen Systems verändert ist. Jeder Spektralapparat liefert nämlich auch von streng monochromatischem Licht eine Linie von endlicher Breite, deren Intensitätsverteilung als „Apparateverteilung" bezeichnet wird und die sich der wahren Intensitätsverteilung jeder reellen Linie überlagert. Durch Eliminieren der Apparateverteilung kann aus der scheinbaren Verteilung die wahre Intensitätsverteilung bestimmt werden, was entweder nach KOCH [1] durch Steigerung des Auflösungsvermögens des Spektralapparates oder nach ORNSTEIN und WYK [2] durch die

* Eine ausführlichere Darstellung erscheint in den Sitzungsberichten der Österreichischen Akademie der Wissenschaften Math.-naturwiss. Klasse, Abt. IIa, 161 (1952) S. 65.

Methode der Fourierentwicklung erreicht wird. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde die Apparateverteilung durch eine Kombination beider Verfahren eliminiert.

Versuchsanordnung und Meßergebnisse

Das von einem mit Edelgas gefüllten Geißlerrohr emittierte Licht wurde mit einem Zeißschen Spektrographen grobzerlegt und mit einem Interferenzspektroskop nach Fabry-Perot von hoher Auflösung feinzerlegt. Es wurde die Intensitätsverteilung der Neonlinie 5852,49 AE bei Anregung mit Gleichspannung, technischer Wechselspannung von 50 Hz und hochfrequenter Wechselspannung von 23 MHz untersucht. Es zeigte sich, daß die Intensitätsverteilung dieser Neonlinie bei allen drei Entladungsarten praktisch dieselbe war, soferne im Entladungsrohr derselbe Gasdruck herrschte.

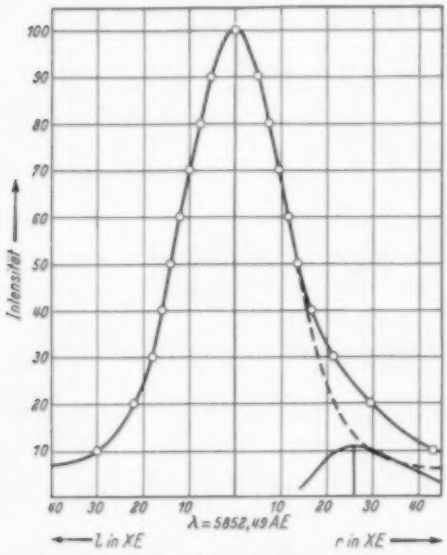


Abb. 1. Wahre Intensitätsverteilung der Linie 5852,49 AE (Druck $p = 2$ Torr, Stromstärke $i = 10$ mA).

Eine Analyse der unsymmetrischen Intensitätsverteilung (Abb. 1) ergab die Intensitätsverteilungen der Linien der beiden Neonisotopen. Die Isotopieverschiebung wurde hieraus in Übereinstimmung mit anderen Autoren zu 0,026 AE ermittelt.

Bei Steigerung des Gasdruckes wurde eine deutliche Verbreiterung der Intensitätsverteilung beobachtet. Die Halbwertsbreite der untersuchten Linie nimmt proportional mit dem Gasdruck zu, wie dies auch auf Grund der Stoßdämpfungstheorie zu erwarten ist.

Ein Vergleich der gemessenen und der berechneten Intensitätsverteilung zeigt, daß die bei geringem Druck (1 Torr) gemessene Intensitätsverteilung zum größten Teil mit der Dopplerverteilung übereinstimmt. Die Intensitätsverteilung ist also in diesem Fall hauptsächlich durch den Dopplereffekt hervorgerufen, wenngleich ein gewisser Einfluß der Stoßdämpfung zu bemerken ist. Bei höherem Druck (50 Torr) nähert sich die empirische Kurve mehr der Stoßdämpfungskurve. Bei 100 Torr stimmt die gemessene Intensitätsverteilung praktisch mit der aus der Stoßdämpfungstheorie berechneten Kurve überein. Insbesondere ist die für die Stoßdämpfung charakteristische Form der Kurve in größerer Entfernung von der Linienmitte gut realisiert. Auch in diesem Fall ist noch ein Einfluß des Dopplereffektes vorhanden, der jedoch im Vergleich zur Stoßdämpfung gering ist. Der Einfluß der Strahlungsdämpfung ist sicher sehr klein und kann gegenüber den übrigen verbreiternden Ursachen vernachlässigt werden.

In einer früheren Arbeit hat der Verfasser [3] die Druckverbreiterung der gelbroten Neonlinien bei Anregung mit hochfrequenter Wechselspannung untersucht. Das Ergebnis dieser Experimente ist in Abb. 2 wiedergegeben. Abb. 2 zeigt

die scheinbaren Halbwertsbreiten von 12 Neonlinien bei verschiedenen Drucken. Man erkennt:

1. Die Halbwertsbreiten aller untersuchten Linien wachsen proportional mit der Gasdichte in Übereinstimmung mit der LORENTZschen Stoßdämpfungstheorie.

2. Während die Halbwertsbreiten aller Neonlinien bei niedrigen Drucken annähernd gleich groß sind, zeigen die Linien 5852, 6598 und 6678 bei 300 Torr eine wesentlich größere Halbwertsbreite als die übrigen Linien. Diese stark verbreiterten Linien entstehen durch Elektronenübergänge, die auf dem s_2-Niveau enden.

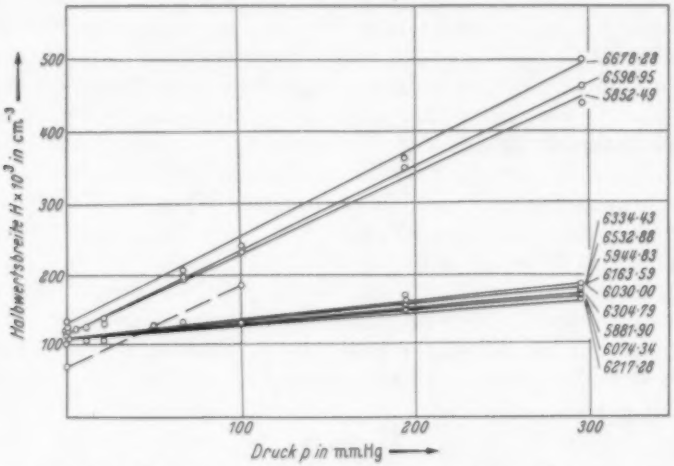


Abb. 2. Halbwertsbreiten von Neonspektrallinien bei verschiedenen Drucken.

3. Die strichlierte Gerade gibt die wahre Halbwertsbreite der Linie 5852 nach den vorliegenden Untersuchungen an. Aus der Parallelität der entsprechenden Geraden schließt man, daß sich die scheinbare Breite durch Addition von wahrer Breite und Apparatebreite ergibt.

Bei Betrachtung des Termschemas des Neonatoms erkennt man, daß alle Linien mit starker Druckverbreiterung einer bestimmten Liniengruppe angehören. Es sind dies Linien, die bei einem auf dem s_2-Niveau endenden Elektronenübergang ausgesandt werden. Da gerade diese Linien auch eine größere Isotopieverschiebung zeigen als die anderen Linien, wurde zunächst vermutet, daß die große Druckverbreiterung durch die Anwesenheit des Neonisotopes hervorgerufen wird. Eine Wiederholung der Versuche mit isotopenreinem Neongas hätte wohl sofort Klarheit verschafft, konnte aber nicht durchgeführt werden, weil das gewünschte Gas nicht verfügbar war.

Der Verfasser hat daher die Druckverbreiterung an Argonlinien untersucht. Argon besitzt ein ähnliches Spektrum wie Neon und kann als praktisch isotopenrein angesehen werden. Natürliches Argongas besteht zu 99,6% aus Argonisotopen mit der Massenzahl 40, während die beiden anderen Isotopen mit der geringen Häufigkeit von 0,31% bzw. 0,06% auftreten.

Auch bei Argon zeigte sich eine bedeutend stärkere Druckverbreiterung der s_2-Linien gegenüber den anderen Linien. Ebenso wurde wieder eine der Gasdichte

proportionale Zunahme der Halbwertsbreiten aller Argonlinien festgestellt. Damit dürfte wohl gezeigt sein, daß die starke Druckverbreiterung der s_2-Linien nicht durch die Einwirkung des Isotopes verursacht wird. Eine befriedigende Erklärung für dieses eigenartige Phänomen konnte bisher noch nicht gefunden werden. Es wird versucht werden, durch Ausdehnung der Versuche auch auf die Linien anderer Elemente Klarheit zu verschaffen.

Zusammenfassung

Es wird über interferometrische Messungen der Intensitätsverteilung von Spektrallinien bei Anregung einer Neonentladung mit Gleichspannung, technischer Wechselspannung von 50 Hz und hochfrequenter Wechselspannung von 23 MHz berichtet. Der Apparateeinfluß wird durch Steigerung des Auflösungsvermögens des Spektralapparates bzw. durch Fourierentwicklung ausgeschaltet. Es werden Messungen der spektralen Energieverteilung von Neonlinien bei verschiedenen Gasdrucken angegeben und mit den berechneten Energieverteilungen verglichen. Der Einfluß des Dopplereffektes sowie der Stoß- und Strahlungsdämpfung wird besprochen. Eine Analyse der spektralen Energieverteilungskurve ergibt die Intensitätsverteilungen der Linien der beiden Neonisotopen.

In Übereinstimmung mit der Stoßdämpfungstheorie nimmt die Halbwertsbreite aller untersuchten Neon- und Argonlinien proportional mit der Gasdichte zu. Insbesondere wird auf die starke Eigendruckverbreiterung einer Liniengruppe des Neon- und des Argonspektrums aufmerksam gemacht.

Literatur

[1] Koch, P. P.; Ann. Phys. 1913 **42** 1. [2] Ornstein, L. S. u. W. R. v. Wyk; Z. Phys. 1932 **78** 734. [3] Lang, K.; Acta Phys. Austr. 1951 **5** 376.

VOL.
5
1952/5

Spectrochimica Acta, 1953, Vol. 5, pp. 495 to 499. Pergamon Press Ltd., London

Communication to the Third International Spectroscopy Colloquium, High Leigh, 1952

Quantitative spectrochemical analysis by means of the constant temperature D.C. carbon arc

N.W. H. ADDINK

Philips Research Laboratories. N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven-Netherlands

In general, a spectrum of elements can be obtained by introducing them in a gaseous or vapour form into an entirely closed space the walls of which have been brought to a constant temperature T. Conditions are thermodynamically determined by the value of T, according to:

$$n_E/n_0 \sim e^{-E/bT},$$

where n_E means the number of atoms in the excited state,

n_0 the number of atoms in the ground state,

E the excitation energy,

b BOLTZMANN'S constant (normally denoted as k) and

T the absolute temperature.

This state of equilibrium is kinetically governed by three antagonistic processes:

a) absorption/emission of light;

b) formation/destruction of excited atoms through collision with electrons and

c) with other atoms or molecules.

Suppose a small opening is made in two opposite walls of an enclosed space containing e.g. a metal, then with a raising of the temperature an increase of the intensity of spectral lines of this metal, as well as an increase of the number of lines will be observed (KING [1]).

The intensity of each spectral line is proportional to the number of excited atoms n_E (the intensity of a spectrum line is proportional to the concentration of the element). The number of atoms with higher energy increases with a raising of the temperature.

Different elements behave roughly according to their ionization potentials. According to the afore-said it is first of all necessary—in order to obtain reproducible results—to excite the atoms by heating them to a constant temperature. Secondly, the temperature of the column may not be influenced by other elements, emitting their light in such a quantity that the temperature decreases.

Fig. 1 shows the shape of carbon electrodes between which a constant temperature has been established.

This carbon arc as an analysis light source may be considered as such one, where the weighed amount of 5 mg of material is diluted by a large amount of carbon vapour plus air (carbon evaporating from the lower anode in a rate of 90 mg per minute), whereas the most unfavourable sample like sodium or potassium compounds evaporate at a rate of ½ mg per 100 mg carbon. AHRENS in his book [2] mentions a markable influence of 5% alkali (or more).

That the influence of major components on the temperature of this kind of carbon arc is negligible, is shown by Table 1. K equals a factor relating the integrated intensity of a spectrum line on the photographic plate and the concentration of

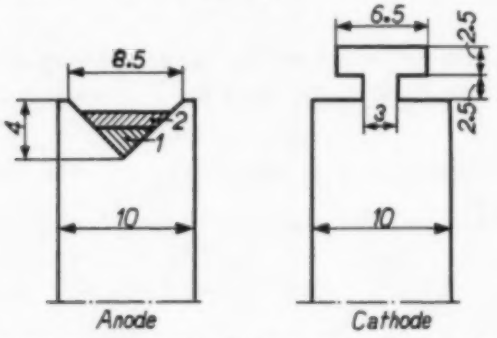


Fig. 1. Showing the (lower) graphite anode and the (upper) cathode. A gap-width of 8-9 mm is continually re-adjusted during arcing. A slit of about 0·6 mm, placed near the arc, lets the light through to the spectrograph; in this way the central portion of the arc column only is used for the analysis.

the element which is considered. This K-value is expressed in weight % and is related to the *complete evaporation* of 5 mg sample.

Table 1.

Minor component		*K-values determined in a matrix of:*				
		Fe (7·8)	Cu (7·7)	Ni (7·6)	Al (6·0)	glass (5–8)
2780 Å	As (11·5)	0·014	0·016			0·011
2598 Å	Sb (8·5)		0·029		0·028	
2878 Å	Sb (8·5)		0·092		0·095	
2507 Å	Si (8·1)	0·017	0·014		0·016	
2947 Å	W (8)	1·6		1·4		
2993 Å	Ni (7·6)	0·095	0·094			
2933 Å	Mn (7·4)	0·035				0·033
3175 Å	Sn (7·3)	0·010	0·010			
3242 Å	Ti (6·8)	0·016			0·016	0·017
2677 Å	Cr (6·7)	0·048			0·049	
2861 Å	Cr (6·7)	0·22			0·19	
2732 Å	Cr (6·7)	0·59		0·55		
3082 Å	Al (6·0)	0·011	0·012			0·012

The ionization potential in eV is shown in brackets

Completeness of evaporation is essential and various precautions have to be taken [*e.g.* avoid spluttering by mixing the sample (Fe/Cr) with carbon or by converting it into an oxide; refractory materials are evaporated to completeness by the addition of nickel (oxides of the earth alkalis, tungsten etc.) or by the addition of fluxes (like B_2O_3) to alumina, or $BaCO_3$ to TiO_2, ZrO_2 etc.].

In this way the internal standard method has been replaced by complete evaporation of 5 mg sample (external standard).

By weighing a well-defined amount of standard material and by evaporating to completeness a list of K-values can be compiled once for all and in consequence of the constant temperature of the carbon arc all kinds of materials can be analyzed, according to

$$\text{conc.} = K \times i.$$

One can also apply the method of successive additions [3].

Sometimes the intensity is not proportional to the concentration (absorption/emission of light), but to c^n, where $n < 1$. In many cases this difficulty can be overcome by choosing lines corresponding to electron transitions in the higher parts of the energy level diagram of an atom (weak lines). In those cases where for instance resonance lines have to be measured, a special method of evaluation in small intervals has to be used.

The advantage of measuring weak lines coincides accidentally with our method of determining line intensities. The visual comparison of spectrum line densities with a range of lines of increasing densities photographed on paper—the so-called s.p.d. scale (standard paper density scale)—enables one to determine line intensities with a relative accuracy of about 5%, whilst corrections for background intensities are automatically made. Generally $D_{1+b} = D_1 + D_b$, unless D_b has a low value.

Now, if the eye observes the reflection density of the projected line plus background D_{1+b} and of the standard line D_s represented amidst the background D_b to be equal, then

$$D_{1+b} = D_s + D_b = D_1 + D_b.$$

Hence

$$D_1 = D_s$$

and

$$i_1 = i_s.$$

It is, of course, necessary to standardize the s.p.d. scale on the photographic material used. This has been done—also once for all—by taking rotating step sector spectra and by measuring them very carefully by means of the microphotometer, correcting values for background. (In the beginning a density of 1·55 was assigned the relative intensity value of 64. Later on we found that our intensity values equalled 1·45 times the absolute values, given by DIEKE and CROSSWHITE [5].)

About 70 measurements show the relation between the intensities found microphotometrically and those of the s.p.d. scale lines. A mean curve can be drawn and accurate values can be given to the lines of the s.p.d. scale.

It is of course also necessary to develop plates carefully, but in the end one is dependent on slight differences between plates of various lots. A standard light source is used to solve this problem.

It is remarkable to note that visual comparison can be carried out accurately if weak lines are chosen, which lines for the greater part are related to electron transitions, situated high up in the energy level diagram.

Some typical results. Comparison with chemical analyses

1. Magnet steel. The accuracy of an intensity measurement amounts to about 5% rel. per measurement. If an accuracy of 1% is wanted 16 measurements per element have to be carried out $(5/\sqrt{16})$. Each measurement takes about a quarter of a minute. A magnet steel analysis is completely carried out in obout 200 minutes (cf ADDINK & DE GROOT [4]).

2. Examples of *K*-values:

Iron		*Copper*		*Chromium*	
3020·6	0·0094 %	3247·5	~0·0007 %	2677·2	0·05 %
2739·5	0·11	3274·0	~0·0012	3013·7	0·20
2628·3	0·22	2824·3	0·27	2860·9	0·21
2735·4	0·235	2766·3	1·0	2731·9	0·57
2767·52	~0·8	2997·3	3·5	2653·5	~0·6
3200·4	2·9	3169·6	25	2935·1	4·7
3205·3	3·2	3156·6	30	2622·8	5·0
3215·9	3·8	2978·2	75	2913·7	6·5
3175·4	5·2			2642·1	7·5
3217·3	5·5			2700·5	8·7
3178·0	7·7			2785·7	10·3
3157·8	10·0				
3153·2	10·4				
2645·4	26·4				
2667·9	27·2				
2883·7	27·9				
2815·5	28·2				
Range of detection:	0·002–100 %		0·0002–100 %		0·01–40 %

3. As for the analysis of mixtures of the carbonates of the alkali earths Ba, Sr and Ca (accuracy 2, 1 and 4 % rel. respectively), chromium nickel steel (st. dev. 2·5, 1·0 and 0·8 % rel. respectively), see ADDINK & DE GROOT [4]. An analysis of a chromium steel is shown in [3].

4. Red iron oxide:

	Spectrochemical		*Chemical*	
	Mn	Si	Mn	Si
4602	0·185	0·22 %	0·205	0·27 %
4603	0·25	0·27	0·22	0·265
4604	0·16	0·21	0·15	0·23
4605	0·08	0·21	0·085	0·215
4606	0·09	0·19	0·09	0·225
4607	0·16	0·19	0·155	0·24

5. Al_2O_3—Fe_2O_3

	Spectrochemical	*Chemical*
Al_2O_3	71·2 %	72·9 %
Fe_2O_3	23·0	21·3
MgO	0·17	0·20
MnO	0·10	0·08
SiO_2	3·8	3·1
TiO_2	1·6	1·9

6. Pb—Sn

	Spectrochemical	*Chemical*
Sn	21·9 %	22·5 %

7. *a* Scheelite ($CaWO_4$) — minor components

	Spectrochemical	*Chemical*
Fe	0·29 %	0·39 (0·32) %
Si	0·64	0·62
Al	0·26	0·25
Mo	0·04	0·05
As	0·036	0·034

VOL. 5 1952/

b Scheelite — major components

	Spectrochemical		*Chemical*	
	CaO	WO_3	CaO	WO_3
No 35	19·4	74·3	19·6	73·7 %
36	17·9	78·0	18·2	77·7
37	20·0	72·8	19·6	73·5

Calibration of spectrographs

A standard light source (for instance an iron-carbon light source) enables one to compare intensities of various spectrum lines photographed by means of two different types of spectrographs. These values can be expressed in terms of DIEKE and CROSSWHITE's absolute intensity values [5]. By plotting intensity ratios against wavelengths K-values can be calculated for all types of instruments. It is hoped to give further details in collaboration with Mr. G. P. MITCHELL and Dr. J. BEINTEMA.

References

[1] KING, A. S.; Phil. Trans. Roy. Soc. London 1908 A **208** 111. [2] AHRENS, L. H.; Spectrochemical Analysis. Addison-Wesley Press, Cambridge (Mass.) 1950. [3] ADDINK, N. W. H.; Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1951 **70** 155. [4] ADDINK, N. W. H. and GROOT, W. DE; Philips Technical Review 1951 **12** 237. [5] DIEKE, G. H. and CROSSWHITE, H. M.; J. Opt. Soc. Amer. 1943 **33** 425.

OL.
5
2/53

Third International Spectroscopy Colloquium

DISCUSSION ON PAPERS PRESENTED AT THE SESSION ON SPECTROGRAPHIC LIGHT SOURCES

Discussion on the Paper by Dr. Rohner (p. 473)

M. Orsag (Chambery) agreed with Dr. Rohner that aluminium moulds were superior to copper ones, and said that he preferred disc samples to pencils, since, for one thing, they did not need to be machined before sparking. The discussion then proceeded to cover the details of the metallurgical and practical qualities of disc and pencil samples, a subject about which it was not found possible to agree conclusively. Different laboratories using the same type of quantometer disagree about which sample shape gives the greatest precision; and Dr. Kaiser pointed out that the distribution of sparks per unit area of the sample was bound to be less regular for discs than for rods, of which the tip could be shaped to resemble an equipotential surface. The relative importance of micro-segregation and macrosegregation was not decided. Mr. Milbourn pointed out that the whole question of choice of discharge parameters was interconnected with that of electrode shape.

Disscusion on the Papers by Mr. Milbourn (p. 483) and Dr. van Calker (p. 476)

Professor Seitz raised the question of the field which Mr. Milbourn opened up and which he says is much too big. He questioned the reason why elements mentioned here were selected; because of their technical importance? He pointed out that the metallurgically important qualities of metals are seldom correlated with their position in the periodic table, and that, if we wished to find out about the relationship between the excitation properties of a metal and its position in the periodic table, we would have to make a systematic survey of columns in the periodic table, or of the horizontal periods. Although this would be a much longer experiment to obtain information and although it might not be fundamental and theoretically explicable, it would still be of great practical value.

Mr. Milbourn: I agree. I started quite light-heartedly with this series of tests, with easily available materials, but the problems raised have been much more serious than I visualised. M. Orsag (Chambéry) had been carrying out an equally extensive set of investigations on the behaviour of metals in a discharge from a controlled but undamped arc: a direct current discharge with a pilot spark to maintain the ignition of the arc, and the work had been possible because the observations have been made by a direct spectroscopic method. In the tests, attention had been paid not only to the density of the main lines of the element which give results broadly similar to Mr. Milbourn's results, but also to the density of the impurity lines in the element, particularly in aluminium and copper and their alloys. One of the questions, about the relationship between the metal and the change of behaviour with change of spectroscopic parameters, had been partially answered in terms of the ratio of the volume of the metal excited, to the metal underlying it. It had been found by experiments with different shapes of electrodes that one of the most stable discharges is obtained between a globule of the metal and a large electrode of the same material. Using that type of discharge, the regularity of the arc discharge was very much greater for a metal such as magnesium where the oxide film is insufficiently bulky to form a complete coating on the metal surface than it was for aluminium, where the oxide film completely masks the molten metal surface, and the pilot spark has to break thorugh the oxide film in order to produce each discharge, so that a local violent overheating occurs. This reduced the stability of the discharge.

The practical conclusion he saw was that you cannot separate electric parameters from the metal with which you are working. You cannot regard electric parameters on the one hand and the metal on the other. You have to look at both at the same time, which also reminded him that Dr. Kaiser had worked with his colleagues on a type of discharge and the energy in the discharge working largely with magnesium and aluminium.

VOL. 5 1952/

Dr. Menzies asked Mr. Milbourn whether his choice of lines for plotting intensities was biasing the comparison between metals, and Mr. Milbourn admitted that the choice was arbitrarily based on lines of convenient density.

Dr. Kaiser pointed out that the varying effect of polarity on different metals was less mysterious if we remembered that the excitation when the sample is the cathode of the discharge is largely electronic, while the excitation at the anode is also from thermal ionisation, and this will be affected by the conductivity of the metal more than the cathodic emission. He went on to point out that the heavy background shown in some of the spectra Mr. Milbourn had projected was the electronic analogue of the white background radiation in x-rays, it was entirely emitted at the electrode surface due to electronic collisions. Mr. Milbourn said that the similarity between the behaviour of aluminium and magnesium, both almost indifferent to polarity effects, might be due to the lightness of the ions. He also said that by direct observation of varying discharges through a transmission grating one was able to see in what part of the spectrum different lines arise, and in fact the background of the copper spectrum appears throughout the length of the arc column. Referring to the illustrations of the paper by van Calker, Mr. van Someren asked what the time scale of certain diagrams was, and was told that this was an arbitrary scale obtained by numbering successive strokes of an oscillatory discharge. Dr. Kaiser, also referring to the time scale of discharges, pointed out how electrons could reach equilibrium in a Maxwell distribution in about 10^{-7} sec while ions were slower in reaching equilibrium.

Discussion on the Paper by Dr. Addink (p. 495)

In reply to a question by Dr. Menzies, Dr. Addink said that the order of the layers in the arc crater would be varied according to the volatility of the sample to be examined, the essential thing was that the whole 5 mg should be completely consumed in a reasonable time. The shape of the upper cathodic electrode was chosen to avoid the occasional flaming arc which runs up the side of a tapered point. The constant temperature of the arc is attained by the current density and electrode form used, only radiation from the centre of the arc column is used in recording the spectra. Dr. Gillieson (Harwell) pointed out that in Scribner's carrier distillation method the arc temperature gradually drops, and asked if this would happen here? Dr. Addink replied that the evaporation of a weight of carbon large compared with the sample weight, 90 mg of carbon/min; avoided this type of temperature drop.

Mr. Powell asked whether this rate of carbon evaporation was regularly checked, the speaker answered that it was not.

Dr. Mayer asked why nickel powder was selected to aid volatilisation, and Dr. Addink answered that he imagined that its alloying ability for various metals together with its high boiling point were the useful qualities, it might even work like steam in a steam-extraction process.

M. Triché (Toulouse) asked what kind of standard samples were used for the determination of lead in urine, and was told that these were synthetic standard solutions, made by addition of known concentrations to the original material.

Mr. Milbourn confirmed that the method of determining line densities used by Dr. Addink was useful for the quantitative estimation of elements when faint spectrum lines were used, and he cited the rough parallel with the use of opacity in x-ray spectrum photometry to illustrate why the background corrections were reliable.

REPORTS OF MEETINGS

Fourth International Spectroscopy Colloquium

An informal meeting to discuss this was held at High Leigh in the evening of 2nd September 1952. On the proposal of Dr. MENZIES, Mr. VAN SOMEREN was elected to the Chair. He invited proposals, and Dr. SEITH (of Münster) proposed that the next Colloquium should be held in Germany. It was only now that spectroscopists in Germany had sufficiently recovered from wartime conditions to act as hosts to a Colloquium of this kind, and they would like to hold it in the Ruhr, choosing a site in complete contrast to that of all previous Colloquia. The University of Münster could provide a centre for the Colloquium, and industrial laboratories and factories in the district would be of interest to the visitors. This proposition was welcomed by M. LOEUILLE on behalf of the G. A. M. S. and by representatives from several other countries.

The question of the interval between Colloquia was discussed, and although some people thought annual meetings were too frequent it was decided to hold the next one in the autumn of 1953, without committing ourselves to a policy of regular annual meetings in future.

M. MIGEOTTE, on behalf of Belgian spectroscopists, made a tentative proposal that the Fifth Colloquium should be held in Belgium.

VOL. 5 1952/5

Annual Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy

The fourth annual Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy was held from March 2–6, 1953. About 1600 conferees attended the meeting. Abstracts of papers on spectrochemistry presented at the meeting are as follows:

Emission Spectroscopy

Determination of germanium in coal and coal ash: WM. J. FREDERICK and H. E. BIBER, United States Steel Company, Research and Development Laboratory, Pittsburgh, Pa.

Because of the low percentage of germanium in coal, both chemical and spectrographic methods were investigated. The cinchonine germano-molybdate method, advocated by DAVIES and MORGAN, was found to give reproducible results. The high molecular weight of the compound $(C_{19}H_{22}ON_2)_4 H_4(GeMo_{12}O_{40})$ makes it possible to determine minute quantities of germanium with high precision.

A method has been developed for the spectrographic determination of germanium in coal ash, using the D.C. arc method and synthetic standards.

Quantitative Spectrochemical Determination of the alkali metals in silicate rocks, minerals and meteorites: L. H. AHRENS, Department of Geology, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

The alkali metals have similar spectroscopic properties (rates of volatilization, first ionization potentials, excitation potentials) and in devising an analytical scheme (see AHRENS, 1951, for example) it is logical to consider the determination of the five alkali metals as a group. In the procedure employed at the Cabot Spectrographic Laboratory, M.I.T., the alkali metals are determined in one, or perhaps two operations, depending upon whether an internal standard is used and on the concentration of each alkali metal. The powdered sample is loaded into a conventional cupped carbon anode and is excited by the D.C. arc; exposures are variable and are timed by the disappearance of the flame-like character of the discharge. Because of a similarity in spectroscopic properties, highest accuracy is attained by using one alkali metal as an internal standard for the determination of another.

Geological materials vary enormously in composition and accordingly methods have been developed which are capable of accurately determining each alkali metal over a large concentration range. In

the example of potassium, the range is from 0·001% to about 5%. At high concentrations (as in granite, for example) the accuracy of the spectrochemical method is about equal to that of the usual LAWRENCE-SMITH fusion procedure; at medium concentrations (0·2% to 1·5%) as in basalt and diabase, for example, the spectrochemical method is somewhat superior whereas at low concentrations (0·001% to 0·1%), as in peridotites, dunite and chondritic meteorites, it is far superior. Recent spectrochemical investigations show that the chemical values may be too high by a factor of 30 to 40 when the potassium concentration is very low. These observations are of considerable geophysical interest because the radioactivity of K 40 is a source of earth heat and much of the earth's interior is probably composed of material of peridotitic or dunitic composition.

Much interesting geochemical and cosmochemical information has been provided by the use of these quantitative methods for determining the alkali metals in silicates and it has been possible to demonstrate for the first time that the ratio of two elements (K/Rb) in the earth is the same as in cosmic material (meteorites).

Spectrographic analysis of iron ore: G. W. MADSEN and G. J. MCQUIVEY, Columbia-Geneva Division of U. S. Steel Company, Geneva, Utah.

A spectrographic method for the analysis of iron ore has been developed which takes advantage of the unique characteristics of a rotating electrode to effect considerable savings in time and materials as compared to conventional chemical methods.

In the method developed, a specially prepared sample of ore is weighed and mixed by grinding with a weighed quantity of boron trioxide. The mixture of ore and boron trioxide is then mixed with graphite and the whole compressed into a pellet in a briquetting press. After a quick heat treatment, the pellet is attached to the rotating mechanism in the spectrograph and excited with a high voltage spark directed against its edge.

Working curves have been developed for silica, alumina, lime and magnesia; other elements can be determined.

The method is accurate, reproducible and applicable to a wide variety of iron ores.

The spectrochemical determination of impurities in cobalt oxide: JOHN H. MCCLURE and R. E. KITSON, Polychemicals Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Dela.

Spectrographic methods were developed for the determination of calcium, barium, copper, silicon, iron, manganese, chromium, aluminium, and nickel in cobalt oxide (Co_3O_4). The procedure is rapid as compared with other chemical and instrumental methods in those cases where they can be applied. A statistical study of the precision indicates a standard deviation of $\pm$ 20% relative over the concentration range 0·001 to 0·1%. The line pairs and their usable ranges are given together with a solution method for the preparation of standard samples.

Spectrographic and quantometric analysis of lubricating oils: JACK GILLETTE, Applied Research Laboratories, Glendale, Calif.

A rapid method of analyzing for metallic impurities and additives in lubricating oils is essential for engine wear studies, and as an aid to preventive maintenance. A method of direct spectrographic analysis using the A.R.L. rotating disc electrode is described. A weighed amount of cadmium naphthenate is added to each sample as the internal standard. Approximately 0·5 ml of sample is required and a complete analysis can be made in 10–15 minutes. By recording the spectra on the A.R.L. Quantometer, the analysis time is reduced to about 5 minutes. Complete details of procedure are given. An overall standard deviation of about $\pm$ 10% can be expected.

Methods of excitation for the spectrochemical determination of trace elements in titanium dioxide: L. E. OLMSTED, National Lead Co., Titanium Division, St. Louis, Mo.

Two types of excitation, a D.C. and an overdamped Multisource condition have been used in the routine analysis of TiO_2. A novel arrangement is described for mounting pelletized samples on a graphite electrode base. Changes in the chemical nature of the pellet during the "interrupted arc" exposure have been studied. Scribner-type pedestal electrodes have been used with the D.C. arc; some of the factors affecting the precision of the D.C. analyses have been subjected to statistical analysis.

Echelle spectrography: GEORGE R. HARRISON, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

Echelle spectrographs of at least six different types have now been constructed, following the principles previously discussed by the speaker. Three types of echelle instruments have been designed and constructed by the Bausch and Lomb Optical Company and two types at M.I.T. All these instruments involve the crossing of Bausch and Lomb echelles having from 200 to 2000 grooves per inch, with either a prism or a concave grating. They have been found to give greatly increased resolution at normal speed, or high speed at normal resolution, and are compact, stable and easy to use.

Methods of measuring wavelengths and intensities with echelle instruments will be discussed, with special reference to the needs of workers in spectrochemical analysis. Calibrations of the type needed for such work will be demonstrated.

The application of echelle spectrographs to qualitative and quantitative spectrochemical analysis. N. A. FINKELSTEIN and W. G. KIRCHGESSNER, Bausch & Lomb Optical Company, Rochester, N. Y.

The echelle qualities of high intrinsic angular dispersion and spectrum energy concentration can be used to excellent advantage in both qualitative and quantitative spectrographic analysis. Two instruments incorporating this new dispersing element have been constructed and applied to analytical problems. The first, an internal mounting of the echelle behind a Littrow prism, provides a dispersion varying from 1·09 A/mm at 8000 A to 0·33 A/mm at 2000 A. The second instrument is an external mounting of an echelle with auxiliary reflecting optics designed to be used in conjunction with any stigmatic spectrograph of moderate dispersion. The Echelle Attachment provides linear dispersions similar to those of the internal mounting. It has been successfully crossed with a conventional large Littrow prism instrument and with a two meter Wadsworth concave grating spectrograph. Resolving powers on the order of 150,000 have been obtained with the usual arc and spark excitations in routine analytical measurements performed on both types of echelle spectrograph. A typical quantitative application has been the analysis for boron in steel using the 2497·73 boron line ordinarily interfered with by the 2497·82 line of iron. Other echelle applications investigated include a hyperfine structure study of praseodymium in which the six component configurations of this element were resolved and measured.

A new direct reading spectrometer for magnesium alloy analysis: J. L. SAUNDERSON*, T. M. HESS, V. J. CALDECOURT, H. H. GROSSMAN, and C. A. SAUER**, The Dow Chemical Company, Midland, Mich.

The new direct reading spectrometer recently installed at the Madison Division of The Dow Chemical Company is described. The instrument, which was built by Baird Associates, Inc., was designed to analyze for eighteen elements in commercial magnesium alloys. Special features discussed include problems of extreme optical stability, built-in testing procedures, and the method developed for the analysis for Fe down to 0·0005%. Analytical results are discussed from the standpoint of precision and drift.

The new N.S.L. projection comparator microphotometer: J. T. ROZSA and C. G. MOON, National Spectrographic Laboratories, Inc., Cleveland, Ohio.

The newest member in instrument analysis known as spectroscopy is the N.S.L. Spec-Reader. The design has been made to reflect the comments and suggestions of industrial spectrographers to effect an integrated unit to handle a greater variety of production control problems. Some of the features to be discussed are the large screen, the low field light, the high sensitivity, the stability, the removal of stray light, the non-critical optics, the accessibility, and the scanning convenience. The functional aspects of the instrument have been particularly emphasized in such factors as economy of operator movement, freedom from eye fatigue and minimization of maintenance difficulties.

Effective parameter tests on spectroscopic spark source units: FREDERICK BRECH and JOHN HEIM, Research Laboratory, Jarrell-Ash Company, Boston, Mass.

The quality of a spectroscopic spark source unit is dependent on factors additional to the quality of components from which the source unit is made. There are, however, few methods by which the effective parameters and energy output of such units may be tested by the spectroscopist. This paper

* Now Chief Engineer, Baird Associates, Inc., Cambridge, Mass.

** The Dow Chemical Company, Madison Division, Madison, Ill.

VOL. 5 1952/5

will show that linear relationships on log-log plots exist between the RF ampere output and values for the total inductance of the circuit, and separately for the capacitance and resistance for successive numbers of breaks in each half cycle. The work was done on the Jaco Varisource Unit which employs a tandem gap of the air quenched type. Factors which cause departures from the relationships to be presented will also be discussed.

Modern diffraction gratings: DAVID RICHARDSON, R. J. MELTZER, and R. S. WILEY, Bauch and Lomb Optical Co., Rochester 2, N. Y.

The development of a method for producing substantial numbers of exact copies of original diffraction gratings coupled with the ability to rule a variety of sizes and types of such gratings makes it possible to supply the world demand for gratings. These gratings can be shown to have greate efficiency, longer life, and lower scattered light than the master gratings from which they are made There is no loss of resolving power or change in the intensity of the ghosts inherent in the process

Transmission gratings with carefully controlled groove form are now available in a variety of sizes. These gratings are very efficient in the blazed region of the spectrum and permit the consideration of new designs for instruments to be used in spectral regions where glass is transparent.

A double beam densitometer and comparator: ROBERT O'B. CARPENTER, Baird Associates, Inc., Cambridge 38, Mass., and JOHN U. WHITE, The White Development Corp., Stamford, Conn.

A double beam densitometer has been designed, with a servo-type automatic balancing system (strip chart recorder optional) and a projection comparator (magnification 10 X). The use of a variable aperture, accurately logarithmic, with a range of density 0–2·3, as the ultimate standard for measurement leads to an instrument with a very high degree of accuracy, stability, and simplicity of operation. The scale is linear in density units. The two beams transmitted through the spectrum plate and the variable aperture are alternated onto a 1 P 21 photomultiplier at 60 cps. This tube is used in a logarithmic amplifier circuit described by M. H. SWEET [Jour. Opt. Soc. Amer. **37**, 432 (1947)] which provides a servo-loop gain, a stability, and a precision of $\pm$ 0·003 density units, which are all independent of the density being measured.

A hollow cathode discharge tube and power supply for routine analysis: N. E. GORDON, jr. and H.D. COOK, Chemistry Department, Atomic Power Division, Westinghouse, Electric Corp., Pittsburgh, Pa.

A hollow cathode discharge tube has been developed that eliminates ground glass or metal joints that must be sealed with vacuum wax or grease. This discharge tube is of metal construction and is vacuum sealed with neoprene "O" rings and gaskets. The advantages of this hollow cathode over those previously described are: (1) its sturdy construction results in a minimum of repairs; (2) the design facilitates cleaning and sample loading; and (3) its adjustable carriage permits rapid and precise optical alignment.

A high voltage power supply is described. Its output voltage is continuously variable from 0 to 1 kilovolt at any output amperage from 10 milliamperes to 1 ampere. The power supply is contained in a mobile panel rack cabinet which also houses timers for automatically limiting the preburn and exposure periods.

Statistical tools in routine spectrochemical analysis: C. H. NORTH, National Lead Co., Titanium Div., Research Department, Sayreville, N. J.; L. E. OLMSTED, National Lead Co., Titanium Div., Development and Engineering Dept., St. Louis, Mo., and R. D. TOOMEY, National Lead Co., Titanium Div., Development and Engineering Dept., Sayreville, N.J.

In setting up a spectrochemical method, evaluation of the operating variables is facilitated by the statistical approach. Analysis of variance and factorial design show which variables can be disregarded and which need the most careful control because the latter significantly affect either the mean value or precision of the analytical intensity ratio.

Statistical quality control techniques serve to reduce the frequency of emulsion recalibration or analytical curve restandardization, since no effort to improve either is warranted unless the normal random variation is exceeded. Methods are described for detecting 1) changes in emulsion calibration, 2) changes in excitation conditions, 3) shifts in analytical curves, 4) gross errors in sample excitation or photographic processing which affect only one plate or film, and 5) gross errors which affect only one of the spectra on a plate or film.

A new procedure for emulsion calibration: J. S. Wolfe, Delco Products Division, General Motors Corporation, Dayton, Ohio.

Using suitable masks or a modified Hartmann diaphragm, multiple overlapping exposures are made on a plate. The densities of various line portions are measured and plotted, and compensation made for excitation variables. Data are then subjected to a graphical cross-averaging procedure to derive the gamma curve. The method also includes a simple procedure for constructing a gamma nomograph which will permit gamma determination from a single exposure, and indicate whether the shape of the gamma curve has changed. The method is entirely graphical; no numerical computations are involved.

Panchromatic spectrographic filters: Ralph E. Schachat, Earle S. Bidgood, and Walter L. Savell, Laboratory of Advanced Research, Reming Rand, Inc., South Norwalk, Conn.

In the regular operation of an emission type spectrograph a range of panchromatic filters is required to control film exposure without variation of the exposure time. A series of simple, stainless steel, wire mesh screen filters have been constructed to serve this purpose.

After extensive testing of a set of these wire mesh filters they have been found entirely satisfactory and have been adopted for experimental and routine application in spectrographic analysis. Rugged and easily handled these filters hold their calibrated values for an indefinite period of time.

The screen filters are particularly useful in making film exposures that require such short periods of time as to create the possibility of serious error in measurement of the exposure time period. They also serve admirably as a dependable means of controlling light values in the calibration of film negatives.

VOL.
5
1952/5

Factors influencing emulsion calibration: Fred. A. McNally and Frederick Brech, Research Laboratory, Jarrell-Ash Company, Boston, Mass.

Forty laboratories have contributed typical experimental data and spectrum plates from which they produce emulsion calibration curves. The spectrographs and auxiliary apparatus employed are representative of commercially available apparatus of differing manufacturers. The laboratories were not asked to conform to a given set of conditions and therefore different laboratories employed different methods for emulsion calibration. (i.e.—typical of their routine work). A correlation of the data submitted has been made, and, in addition, the spectrum plates have been re-evaluated employing a single method.

The results to be presented include a discussion on the effect of slit illumination; on photographic processing conditions; on the technique of photometry; and on the method of presentation of calibration curves.

An improved calculator for spectrographic analysis: A. L. Hallowell, Carbide and Carbon Chemicals Company, Oak Ridge, Tenn.

An improved calculator for reducing the amount of work involved in making spectrographic determinations is described. This instrument combines principles of nomography with the operations of a slide rule. It consists of two scales mounted in an aluminium frame so that they may slide parallel to one another, and also so that distance by which they are separated may be varied. A hair line index on a strip of plastic is pivoted between the slides, and it may be rotated for the purpose of making measurements. The ratio of the distance the slides are from the center pivot is indicated on two other scales. With this arrangement, either plate calibration scales or logarithmic percentage scales may be effectively varied in magnitude, one relative to the other, and also a slide rule operation may be performed on the transformed scale.

This calculator differs from any previously described in the literature in the following respects: (a) a method is used for varying a logarithmic scale so that it is equal to, and replaces, all working curve scales, and (b) it is used with a plate calibration scale and a background correction slide rule for obtaining the concentration of any element in a sample directly from the microphotometer data. As the need for preparing a separate scale for each working curve is eliminated, it is practical to use this calculator universally for all spectrographic analyses.

Spectrochemical analysis of aluminium alloys using molten metal electrodes: Leo D. Frederickson, Jr. and J. Raynor Churchill, Aluminum Research Laboratories, Aluminum Company of America, New Kensington, Pa.

Although spectrochemical analysis plays an important role in the production of aluminium alloys, certain variables in the conventional procedure remain which are associated with the metallurgical history of the samples analyzed. Examples include variations in excitation characteristics, differences in grain size and distribution of constituents within and between grains, as well as porosity and shrinkage cracks. Differences also occur between samples which have been forged, rolled, or extruded, and the spectral behavior is markedly influenced by annealing, heat treating and working. These variables may be eliminated by employing a molten electrode of the material to be analyzed, and using spark excitation. Description is given of several methods which have been investigated for the simultaneous melting and spectral excitation of aluminium alloys, including "source-power melting", auxiliary arc melting and several types of furnace melting. Preliminary work indicates that induction melting may satisfy the melting requirements and provide favorable electrode geometry. Success of the method is predicated upon a close control of all physical parameters in a carefully timed sequence of melting and sparking.

Evaluation of source and photographic variations in the spectrographic analysis of low alloy steels: D. L. Fry and T. P. Schrebier, Research Laboratories Division, General Motors Corporation, Detroit, Mich.

The spectrographic analysis of steels for receiving inspection is somewhat more difficult than the analysis for production control. This paper presents the effects on intensity ratios and on analytical curves in a point-to-plane method of source variations, analytical pair selection, and the variation due to emulsion irregularities. Source parameters have been measured and energy studies made for the numerous source conditions tried.

OL.
5
2/53

The determination of acid soluble aluminium in steel: C. V. Rooney, Columbia-Geneva Division, U. S. Steel Co., Geneva, Utah.

A simple spectrographic procedure for the determination of acid soluble aluminium in carbon steel is described. After solution and separation is effected in the conventional manner, the solution containing the acid soluble aluminium is introduced into the spark gap through the use of a rotating electrode.

Spark-like conditions on a multisource have been used to cover the range from 0·005–0·12%. Determinations in the range from 0·03 to 0·06% were found to agree with chemically determined values within $\pm$ 0·002%. The spectrographic determinations are believed to be more reproducible, faster, and more economical than those found by wet methods.

Studies of the line width method of spectrochemical analysis: D. J. Hunt and D. L. Timma, Mound Laboratory, Monsanto Chemical Co., Miamisburg, Ohio.

In most cases intensities of lines are used as a guide to concentration in quantitative spectrochemical analysis. In recent years the widths of lines have also been shown to be indicative of concentration. An example of this less publicized method is demonstrated in the quantitative analysis of trace metals in a bismuth matrix. A comparison of several variations of the line width method and the conventional intensity ratio method will be presented.

The determination of sodium, potassium and lithium in beryllium solutions by flame photometry: H. R. Mullin and T. P. Sheehy, Atomic Energy Commission, New Brunswick Laboratory, New Brunswick, N. J.

A flame photometric method for the determination of lithium, potassium and sodium in beryllium solutions is described. Since beryllium in solution has a tendency to suppress the emission of other elements in the flame, it was necessary to accurately control the beryllium concentration. The elements are determined in the range of 1 to 20 ppm in a 2% beryllium solution.

Comparison is made between acetylene and hydrogen flames and between the standard blue sensitive phototube and the photomultiplier attachment.

Production control quantometer in the secondary aluminium industry: M. E. Slagel, U. S. Reduction Co., East Chicago, Ind.

The first part of this paper will be a brief discussion of why this instrument was purchased, costs and the resulting savings. What it accomplishes in our production schedule will be described briefly and the remainder will cover different working curves for individual elements and the manner in which we handle routine samples.

Applicability of controlled atmosphere excitation to spectrographic methods of analysis of aluminium alloys from compacted chips: S. Goldspiel and F. Bernstein, Material Laboratory, New York Naval Shipyard, Brooklyn, N. Y.

For further improvement of reproducibility of intensity ratios of constituent vs. aluminium lines, noted when argon atmospheres were used in the spark excitation of aluminium alloy (Alcoa 24 S) chip compact ["Controlled Atmosphere Applied in the Spectrographic Analysis of Aluminum Chips", S. Goldspiel, F. Bernstein, Applied Spectroscopy, Vol. 6, No. 4, August 1952.], a study was made of the effects of the following factors: chip size, carbon bonding, shape of pellet, sample pellet to sample pellet and to carbon electrode forms. The results show that unbonded, flat tipped pellets to carbon counterelectrodes produce the most desirable combination. Chip size does not have a significant influence on the results.

Analytical working curves for Mn, Mg, and Si covering the percentage ranges found in Alcoa types 14 S, 17 S, A 17 S and 24 S were obtained for flat tipped pellet versus pellet and versus carbon electrode forms. The slopes of all curves for the latter combinations are essentially the same as those for working curves obtained by the use of the conventional solid aluminium disc vs. carbon counter-electrode in air. Lateral shifts of curves for pellets in argon are in a direction indicating a decrease in energies available to neutral atom transitions. Standard errors of estimate, except for Mn, are nearly twice those for the conventional technique indicating need of additional improvement in the pellet form and size for more reproducible sample material.

Routine spectrographic analysis of impurities in cadmium, bismuth and their alloys: G. R. Peterson and E. W. Currier, Federal Telecommunication Laboratories, Nutley, N. J.

A spectrographic method is given for the quantitative determination of copper, iron, lead, silver, thallium and tin in cadmium, bismuth and their alloys. The samples are dissolved in nitric acid. Graphite and palladium are then added. The samples are evaporated to dryness and heated over a burner until the nitric fumes are completely removed. The dry graphite mixture is ground in an agate mortar and packed into cupped graphite electrodes. The samples are excited in a D.C. arc; the spectrum is recorded on process panchromatic film using a Littrow model quartz spectrograph. The nominal range covered by this method of analysis is from 5 to 50 parts per million.

The quantitative spectrochemical determination of germanium in ores, residues, and ashes: J. S. Bryson, The Eagle-Picher Company, Joplin, Mo

A quantitative spectrochemical procedure for the determination of Ge in ores, residues, and ashes using Li_2CO_3 as buffer and internal standard is described. Details of sample preparation and some precision data are given.

Spectrochemical study of rare-earth elements in cerium minerals*: H. J. Rose, Jr., K. J. Murata, and M. K. Carron, Geochemistry and Petrology Branch, U. S. Geological Survey, Washington, D. C.

Current mineralogic studies on cerium minerals from newly discovered deposits in California and Montana have focussed the attention on the composition of these minerals with respect to the cerium-earth elements. Cerium is determined volumetrically and a total rare-earths precipitate is separated chemically from another sample for spectrochemical analysis.

The spectrochemical method used is an extension of the one developed by Fassel [J. Opt. Soc. Am. 39, 187–193 (1949)]. Cerium is used as internal standard for determining the percentages of La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, and Y with an average deviation of 5 percent. Data on these elements in a number of different cerium minerals from a single deposit and in a single cerium mineral (monazite) from a number of different deposits will be reported.

* Publication authorized by the Director, U. S. Geological Survey.

X-Ray Fluorescence Spectroscopy

Point by point chemical analysis by X-ray spectrography: A. GUINIER and R. CASTAING, University of Illinois, Urbana, Illinois.

A conventional electron-microscope was slightly modified to give an electron probe of only one or two microns diameter. This probe falls on the surface of the specimen, used as a target which emits the characteristic radiations of the elements present in the volume irradiated by the electrons. The X-rays are analyzed by a curved crystal and registered by a GEIGER-MULLER counter. The small size of the emitting volume (2 μ area and 1 μ thickness) gives the possibility of analyzing the surface of the specimen point by point.

R. CASTAING showed that the analysis could be made quantitative with an accuracy of 1% in most cases.

With an X-ray spectrograph in air, it is not possible to detect elements lighter than titanium but with a vacuum spectrograph it is hoped that aluminium can be reached.

The minimum account detectable seems to be about 1%.

The method is rapid (a few minutes), nondestructive, and the analysis can be made with the specimen at elevated temperature.

As examples of application, we note the determination of the composition of the phases of an alloy and the study of intermetallic diffusion.

X-ray fluorescence spectroscopy: H. FRIEDMAN and L. S. BIRKS, U. S. Naval Research Laboratory, Washington, D. C.

In an X-ray spectrograph the X-ray tube is the primary source of radiation, corresponding to the electric arc or spark in emission spectroscopy. The specimen is excited to fluorescence by the photoelectric action of the primary rays. A portion of the fluorescent radiation may be passed through a collimator consisting of parallel plates or a bundle of tubings and is dispersed by reflection from the face of a crystal grating such as rock salt or mica. The analogous apparatus for emission spectroscopy is a simple prism spectroscope with light rendered parallel by an optical lens. Focusing spectrographs for X-rays use bent crystals as diffraction gratings in geometries similar to Rowland mountings of the ruled concave gratings used in optical spectrographs. The intensities of the X-ray spectrum lines may be measured by a GEIGER Counter, proportional counter, or scintillation counter, each of which has a quantum counting efficiency nearly equal to unity over most of the soft X-ray spectrum.

The specimen for X-ray analysis may be solid, liquid, or gaseous and is not detectably altered physically or chemically by exposure to the primary beam. The intensity and quality of the primary X-ray beam vary only with the tube current and voltage, both of which can be well stabilized. In contrast to emission spectroscopy the excitation conditions for the source are therefore easily standardized and duplicated from sample to sample. Perhaps the most striking difference between X-ray fluorescence analysis and optical emission spectroscopy is the very small number of lines in the characteristic X-ray spectra.

X-ray analysis is most efficient in the region of the first transition group of elements, where concentrations from parts per million to one hundred percent can be measured with accuracy and speed. The efficiency is affected by the power rating and design of the X-ray tube, the sensitivity of the detector and the spectral resolution required for the particular analysis. Future improvements in X-ray tubes and detectors should permit comparable efficiencies to be obtained for elements at the higher and lower atomic number extremes.

Progress of X-ray spectrography in new applications: FREDERICK A. BEHR, North American Philips Company, Mount Vernon, N. Y.

The X-ray spectrographic method as presently available, using the newest concept in instrumentation, differs radically in application from the method historically practised by SIEGBAHN, MOSELEY and others. The availability of more efficient detection, electronic controls of counting circuitry and stability of X-ray output have placed the method in the forefront of modern analytical methods. The analytical method suitable in industrial control purposes, must be flexible, reproducible, with combined accuracy and speed. Furthermore, it must be operable by non-technical personnel. The X-ray spectrograph is readily adaptable to meet such control requirements.

Most recent applications in the industrial field are outlined, and the limits of reproducibility and sensitivity which have been achieved are discussed.

The application of fluorescent X-ray spectroscopy in metallurgy: G. E. Noakes, Ford Motor Company, Dearborn, Mich.

An investigation was undertaken to determine the applicability of fluorescent X-ray spectroscopy for control analysis of metallurgical samples. Three materials were studied.

For a nickel chrome alloy, comparative data were obtained by X-ray fluorescence and by emission spectroscopy to evaluate fully their respective advantages. It was found that by X-ray fluorescence linear calibration graphs could be obtained over a wider range of composition than by emission spectroscopy. The time required for an analysis for five elements in the metal is comparable for each method. The reproducibility of analysis is about the same for the two methods. Emission spectroscopy is capable of analysis at very low concentrations; X-ray fluorescence spectroscopy is limited to concentrations above about 0·3% for most elements. Fluorescent X-ray spectroscopy is more representative of the sample than emission spectroscopy. It is estimated that the contributing volume is 1000 times as great as in emission spectroscopy.

Powdered iron-copper metal samples were studied. High sensitivity and good reproducibility for copper were obtained for hand mixed samples. Sintering affected the sensitivity, and copper determinations on production mixes did not agree with chemical results.

In powdered copper-tin mixes, analyses were possible on either hand mixed or production samples, sintered or unsintered. Sintering has a slight effect on the sensitivity. The only disadvantage is the low sensitivity of the instrument for elements having wavelengths as low as tin K alpha. From this investigation, it is concluded that under standardized conditions fluorescent X-ray spectroscopy may be used for rapid, accurate control analyses for most of the elements present in the nickel chrome alloy studied or similar alloys, but has limited use for analyses of samples containing powdered copper and iron.

Application of the fluorescent X-ray spectrograph to the analysis of niobium and tantalum in ores: William J. Campbell and Howard F. Carl, U. S. Bureau of Mines, College Park, Md.

Three methods of applying the fluorescent X-ray spectrograph to analysis of Nb and Ta in ores are discussed.

A method previously reported consists of the determination of the Nb_2O_5:Ta_2O_5 ratio in a mixture of these oxides chemically separated from the ore.

Another method involves direct analysis of samples by using a series of prepared standards having a matrix composition similar to the ore samples and hence similar X-ray absorption and emission characteristics.

The most recently developed method is direct analysis of ores by application of internal standard techniques to fluorescent X-ray spectroscopy. The basic principle of this technique, types of standards used, and the results obtained are discussed in detail.

These three methods are compared with regard to their reliability and time required for an analysis. Likewise, the results obtained by fluorescent X-ray spectrographic methods are compared with those obtained by optical spectrographic and chemical analyses.

Non-dispersive X-ray fluorescent analysis*: M. F. Hasler and J. W. Kemp, Applied Research Laboratories, Glendale, Calif.

The method of analysis to be discussed here is based on the recording of non-dispersed fluorescent X-radiation with an X-ray filter photometer. Irradiation of a material with heterochromatic X-radiation excites the X-ray spectra of elements present in the material. These spectra may be studied with dispersive analyzers of several types [See, for instance, P. F. Koh and Betty Caugherty, J. Appl. Phys. 23, 427–433 (1952)]. For materials containing reasonable concentrations of a few elements, a simpler method is available.

If the excitation voltage of the primary heterochromatic radiation is properly chosen and controlled, and the resulting fluorescent radiation passed through a filter of a correctly chosen element, the fluorescent spectra of all elements in the material except the one being analyzed for can often be suppressed sufficiently to allow a high precision analysis to be made. Basic studies have been made to determine the precision, sensitivity, and limitations of the method.

High precision can be obtained by two methods, internal standard or external standard. In the internal standard method, the ratio of two fluorescent beams from the same sample is measured, one

* This investigation was supported in part by Signal Corps. Contract DA 36–039 SC-15439.

beam being filtered to record the major constituent element, and the other to record the element being analyzed for. In the external standard method, a standard sample and the unknown are irradiated by the same primary beam, the intensity ratio of the filtered fluorescent spectra from each sample being measured. Extension of the method to the simultaneous analysis of several elements is being studied.

X-ray fluorescence analysis for major constituents: J. Sherman, Philadelphia Naval Shipyard, Philadelphia, Pa.

A natural analysis of X-ray fluorescence measurements is derived from the fundamental properties of X-ray absorption. Simple algebraic transformations linearize the functions used for analysis of multiple components, in thick and thin specimens.

The method is presented and illustrated by an application to the analysis of major components in 3–4 component bronze alloys in thick samples.

Under suitable conditions the precision expected is about 0·5% of content.

Quantitative determination of bromine in liquids by means of X-ray fluorescence: G. T. Kokotailo and G. F. Damon, Socony-Vacuum Labs., Paulsboro, N. J.

An X-ray fluorescence method has been developed for the rapid and precise determination of bromine in liquid hydrocarbons. It is shown that the presence of iron and sulfur as impurities in the hydrocarbons seriously affect the intensity of bromine fluorescence. A known quantity of selenium is added to the sample and the ratio of bromine to selenium fluorescence is determined as a function of bromine content. This ratio for given bromine concentrations remains the same within experimental error with the addition of iron and sulfur as impurities. Selenium was chosen as the internal standard as it is next to bromine in the periodic table, and its fluorescent yield and absorption properties are almost identical to those of bromine. A series of calibration curves for hydrocarbons of densities 0·70 to 0·92, with 0 to 0·4 weight per cent bromine added, were determined. Using these curves it is possible to determine bromine to $\pm$0·01 weight per cent in this range. Samples with greater concentration are brought into this range by dilution. The method uses a North American Philips fluorescence unit and the characteristic bromine and selenium radiations are excited by molybdenum radiation. A single analysis requires about 15 minutes to complete.

Determination of tetraethyl-ead in gasoline by X-ray fluorescence: Frances W. Lamb, Leonard M. Niebylski, and Edward W. Kiefer, Ethyl Corporation, Detroit, Mich.

An investigation has been made of the application of X-ray fluorescence to the determination of tetraethyllead (TEL) in gasoline. A comprehensive study has been made of the extent of the matrix effect both from theoretical and experimental considerations. The calculated linear absorption and scattering coefficients of the matrix at the wavelengths involved show that the intensity of the measured lead fluorescence will be decreased as the carbon to hydrogen ratio of the base stock is increased. These data also show that the measured fluorescence will decrease with increasing sulfur content. These two effects have been determined quantitatively and a method has been developed for applying a direct correction to the measured intensity of the lead fluorescence. The fluorescence method has been found to be capable of a precision and accuracy equal to that obtained by the X-ray absorption method as experienced with the double-beam null-type G. E. X-ray Photometer. The X-ray fluorescence method has the decided advantage that a direct determination can be made of the type of antiknock fluid present because the bromine content of the gasoline may be determined directly by X-ray fluorescence.

The requirements of source stability, sensitivity, sample size, resolution, counting time, etc., for obtaining a specified accuracy have been evaluated. From a consideration of these factors a satisfactory compromise of conditions has been selected for use as a rapid, routine analytical method for TEL in gasoline.

Ultraviolet and Visible Fluorescence Spectroscopy

Application of fluorimetry to hormone assay: H. S. Strickler, M. R. Stear, and R. C. Grauer, William H. Singer Memorial Research Laboratory of the Allegheny General Hospital, Pittsburgh, Pa.

This application is at present limited to adrenalin and the steroidal hormones, which comprise the adrenocortical and sex hormones. Qualitative application of fluorimetry to steroids was early made by Cuboni who observed fluorescence of pregnancy urine on treatment with conc. H_2SO_4.

Analysis of pure products is comparatively simple, but interest is mostly in product of steroidal metabolism in urine, etc. where impurities complicate assay greatly.

The present work was done with a sensitive fluorimeter with quartz optics, equipped with combinations of glass and interference filters. In the later part of the work preliminary purification included countercurrent distribution (ccd).

Proper conditions for analysis include low concentration of foreign pigment to avoid absorption, low concentration of hormone to avoid self quenching by collisions of the second kind and purification to lower quenching by foreign molecules.

Partial quenching by impurities appears to be the greatest source of error with the estrogens, which were studied most intensively. Correction schemes will be shown and maps of ccd separations assayed using different filter combinations (exertation 435 and 365 mμ; phototube 490 and 52 mμ).

Analytical studies of the fluorescence of samarium in calcium tungstate: C. Gordon Peattie and L. B. Rogers, Department of Chemistry and Laboratory of Nuclear Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

An examination of the fluorescence of samarium (III) in solid alkaline earth tungstates and molybdates which have been reported in the literature to be suitable base materials for samarium (III) fluorophors showed calcium tungstate to be the most promising for analytical purposes. The wavelengths and relative intensities of the 14 bands comprising the visible fluorescence of samarium (III) in calcium tungstate were determined spectrographically, as were variations due to the method of preparation of the fluorophor, to the exciting radiation (Hg 2536 A or Hg 3650 A), and to the temperature of the fluorophor during excitation.

Conditions for obtaining maximum intensity of samarium (III) fluorescence were: (1) ignition of an evaporated slurry of calcium tungstate and samarium (III) solution at 200–400° C for 15 minutes then at 400° C for 15 minutes; (2) excitation with Hg 2536 A at a fluorophor temperature of 100° C. Under these conditions, the lower limit of detection obtained with a grating spectograph having photomultiplier reception was 0·05 μg of samarium (III) in 25 mg of calcium tungstate; with a filter fluorophotometer, also having photomultiplier reception, 0·2 μg of samarium (III) in a 25 mg of calcium tungstate.

An essentially linear relationship between intensity of fluorescence and samarium (III) content was found over the concentration range, 0·5 to 90 μg of samarium (III) in 25 mg of calcium tungstate for both exciting radiations. For three different samples of the same samarium (III) concentration, excited by Hg 2536 A, the average variation in intensity of samarium bands was 10%. The average variation was reduced to 5% by employing an internal standard procedure which took advantage of the non-interference of the fluorescence of the samarium (III) in the yellow to red portion of the spectrum with that of the calcium tungstate in the blue. The fact that the samarium (III) fluorescence was not excited directly by Hg 2536 A but by transfer of absorbed energy from excited tungstate groups to samarium (III) ions, accounted for the high sensitivity of the samarium (III) fluorescence to interference by europium, gadolinium, and neodymium.

A related system, made by incorporating samarium (III) into calcium tungstate containing 10% lead tungstate, had a samarium (III) fluorescence as much as 50% more intense than that obtained when calcium tungstate alone was used as the base material. Although studied in less detail, its behavior appeared to be very similar to that of the system, calcium tungstate-samarium (III), except that the intensity of samarium (III) fluorescence failed to increase with the temperature of the fluorophor.

Analytical studies of the fluorescence of samarium in calcium sulfate: C. Gordon Peattie and L. B. Rogers, Department of Chemistry and Laboratory of Nuclear Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

A spectrographic investigations parallel to that reported earlier for samarium (III) in solid calcium tungstate has been made of the fluorescence of samarium in those solid alkaline earth carbonates, fluorides, and sulfates which have been reported in the literature to be suitable base materials. As a result, calcium sulfate was chosen as the most suitable base material for analytical purposes. In addition to studying the variables of the exciting wavelength (Hg 2536 A or Hg 3650 A) and the temperature of the fluorophor, the effect of a change in the valence of the samarium from (III) to (II) was also evaluated.

The calcium sulfate-samarium (III) fluorophors were prepared by coprecipitation of samarium (III) with calcium sulfate, followed by ignition at 850° C for 15 minutes. The product was not fluorescent under Hg 2536 A excitation, but irradiation with Hg 3650 A produced a red fluorescence consisting of

VOL.
5
1952/5

nine bands which was unaffected by increasing the temperature of the fluorophor to 100° C. The lower limit of detection of samarium (III) in this system was somewhat less than 15 μg of samarium (III) in 100 mg of calcium sulfate.

Bombardment of this calcium sulfate-samarium (III) fluorophor with 3 Mev electrons, produced in a VAN DE GRAAF generator, gave a liminophor having only a very weak yellow fluorescence under Hg 2536 A excitation but a brilliant red fluorescence under Hg 3650 A excitation. The spectrum of this red fluorescence consisted of a featureless, triangular-shaped band having a maximum of 6178 ± 4 A. The intensity of this band almost doubled on heating the fluorophor to 60° C but heating to 100° C produced no significant increase in intensity over that of 60° C. Measurements made with both a spectrograph and a filter fluorophotometer showed a lower limit of detection of about 10^{-4} μg of samarium (III) and a linear increase in the fluorescence with the initial concentration of samarium (III) in the solution of the sample over the range, 0·001–155 μg of samarium (III). The average deviation obtained was 10%. A six-fold excess of europium, gadolinium, or neodymium produced no measurable effect on the intensity of the samarium (II) fluorescence. In the case of europium, the presence of a strong band at 3857 A due to europium (II) should permit the simultaneous determination of samarium (II) and europium (II).

Infrared Spectroscopy

Infrared spectra of solids and their interpretation: R. S. HALFORD, Department of Chemistry, Columbia University, New York City.

The changes in spectra that might be observed in going from the vapor through the liquid and solid states will be discussed. The origin of these changes and their utilization in structure studies on the smaller and more symmetrical molecules will be outlined, emphasizing the solid state. In larger unsymmetrical molecules polarized radiation studies of the solids can yield valuable information concerning molecular structure. The application of polarization techniques to solids and the interpretation of the results will be covered.

OL.
5
2/53

On the infrared spectra of model amides, polypeptides and proteins: ELKAN R. BLOUT, Polaroid Corporation, Cambridge 39, Mass.

The determination of the molecular structures of proteins may be furthered by interpretation of their infrared spectra particularly in terms of different amounts and types of hydrogen bonds. Of especial interest in this connection is the location and intensity of the absorptions due to N—H and C=O stretching vibrations and N—H deformation frequencies around 3300 cm^{-1}, 1650 cm^{-1}, and 1550 cm^{-1} respectively. Such absorptions are also observed in amides and polypeptides, and indeed certain such compounds may serve as useful models for the study of protein spectra.

The infrared spectra of secondary amides of two types of dibasic acids have been studied; viz, (1) those compounds such as N,N'—dibenzyl fumaramide where intramolecular hydrogen bonding is unlikely and only intermolecular hydrogen bonds exist because of steric factors, and (2) those compounds such as N,N'—dibenzyl maleamide where both inter- and intramolecular hydrogen bonds may occur. The above compounds, and related amides, as well as di-secondary amides of succinic, adipic, suberic and azaleic acids, have been studied in the solid state, and in solutions of non-hydrogen bonding solvents where solubility permitted. These studies indicate the presence of only one hydrogen bonded N—H stretching frequency in compounds of type (1) and two such frequencies in compounds of type (2).

An investigation of the infrared spectra of a high molecular weight homopolyamide (or polypeptide), namely, poly-D, L-allanine, has also been undertaken. Infrared spectral data have been obtained on films of poly-D, L-alanine cast from a variety of solvents under varying conditions of temperature, salt concentration, pH, etc. These results seem to indicate that films cast from this material may be converted from a predominantly intermolecularly hydrogen bonded structure to an intramolecularly hydrogen bonded structure and under proper conditions returned to the predominantly intermolecularly bonded state. The bearing of the above results on protein structures will be discussed.

Hydrogen bonding in crystals and the nature of the hydrogen bond: R. C. LORD and R. E. MERRIFIELD, Spectroscopy Laboratory and Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 39, Mass.

The infrared absorption band associated with the stretching frequency of a bonded O—H or N—H group is sometimes difficult to identify when the hydrogen bonding is very strong. The bands are

abnormally shifted in frequency, are unusually broad, have low peak intensities and often show several maxima of comparable intensity. Various bands of this sort have been investigated in crystals of known O–H–O bond distances and the distances correlated linearly with the frequency shift. An interesting type of strong hydrogen bond has also been found in tertiary amine hydrohalides. The characteristics of this kind of band, as shown by studies on all four hydrohalides and their deuterium analogues, are their constancy of frequency, breadth, multiple maxima and large anharmonicity. These features will be discussed with respect to their bearing on the nature of the hydrogen bond.

Continuous analysis of liquids: GLENN SMITH, Process Controls, a Division of Baird Associates, Inc., Cambridge 38, Mass.

A non-dispersive infrared instrument has been developed for the continuous analysis of liquid streams. Data will be presented outlining the construction, and operating details of the instrument. Several specific applications including the measurement of water in liquid hydrocarbons will be discussed with appropriate calibration data.

The tri-non analyzer; an infrared absorption instrument for continuous gas analysis: E. H. WOODHULL, J. L. BORDEN, and T. FLYNN, The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Conn.

A non-dispersion analyzer for continuous recording of a process stream variable is described in detail. The instrument is of the basic double beam type with conventional sensitizing, compensating and filter cells, except that a third radiation beam with a servo driven trimmer has been added to achieve a true radiation null at the selective gas filled detector. This detector has been made insensitive to vibration by dynamic balancing of gas and condenser microphone membrane masses. The selectivity of the instrument and a typical application is described.

The bichromator analyzer; a dispersion instrument for continuous process analysis in the chemical plant: A. SAVITZKY, J. G. ATWOOD, R. G. PILSTON, and G. F. WALLACE, The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Conn.

Quantitative analysis of plant streams is performed by obtaining the ratio of the transmission at a sample and a reference wavelength. The two wavelengths appear simultaneously at the exit slit of the dispersing system through the use of a split Littrow mirror. The energies are compared by chopping at an image of the Littrow mirrors and are kept at null balance by means of a servo-operated wedge.

In order to achieve the required stability for reliable long term performance under plant conditions, radical departures have been taken from laboratory spectrometer practice. Fixed, cemented optical elements, three dimensional box construction rather than the familiar flat bed, and the almost complete elimination of adjustments are among the innovations.

Comparison of Perkin-Elmer models 12-C and 21 infrared spectrometers to evaluate their precision in routine use: EUGENE CHILDERS, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Belle Works Technical Section, Charleston, W. Va.

The inherent instrument characteristics of the Perkin-Elmer Model 12-C and Model 21 infrared spectrometers were evaluated from the standpoint of reproducibility, linearity and simplicity of operation. The objective was instrument utility on a day-to-day basis in plant control laboratories where the instruments are used without modification to perform routine quantitative measurements. The study did not encompass modification of the instruments for research purposes.

An adjunct to this study was the evaluation of the precision of a quantitative infrared method used routinely to determine the concentration of cyclohexanone and cyclohexanol in a cyclohexane solution of the two components. The precision of the method was evaluated in terms of (1) a single analysis on one sample, (2) routine use in one laboratory, and (3) routine use in more than one laboratory.

A new infrared variable thickness cell: W. ALEX PATTERSON and CHARLES G. BEARCE, Baird Associates, Inc., Cambridge 38, Mass.

A new variable thickness cell has been developed. This was designed especially for use on the Baird Associates Infrared Spectrophotometer but can be used on other infrared spectrometers. Features

VOL.
5
1952/5

of the cell are (1) a "Teflon" bellows; (2) a cam for varying the thickness; (3) an overall length dimension of only 6·5 cm; and (4) thickness adjustments by a single micrometer screw. The range of cell thickness in the present model is from 0 to 2 mm and a setting of 1 division on the micrometer screw represents 0·002 mm of thickness. A high degree of reproducibility in thickness settings has been obtained.

A new micro absorption cell: G. E. Moore and H. D. Deveraux, Polychemicals Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del.

The use of micro absorption cells of long path length and low total volume is essential in many ultramicro colorimetric procedures. In the determination of millimicrogram amounts of metals through colorimetric methods, the color may frequently be developed in solutions having a final volume of 1 ml. or less. Cells of the design suggested by Kirk and his coworkers are available commercially. Difficulties in filling and positioning these cells in a spectrophotometer led us to the consideration of a new design which would eliminate these problems.

The body of the new cell is a tube of "Teflon" tetrafluoroethylene resin sheathed in a stainless steel jacket. The cell is 7·2 cm in length with a total volume of 0·9 ml. Quartz windows are held against the body by steel caps which screw over the body. The cell will fit either the standard cell holder of the Cary spectrophotometer or the special micro cell attachment of the Beckman instrument. Typical results obtained with the cell in both the visible and ultraviolet region of the spectrum are given.

Absorption spectra of organic vapors: R. A. Friedel, Bureau of Mines, Synthetic Fuels Research Branch, Bruceton, Pa.

Liquid compounds usually are examined spectroscopically as liquids, or as solutions. Vapor spectra have not been used quantitatively because of the inability to measure low pressure accurately. The self-filling micropipet method for introducing liquid into the mass spectrometer through a sintered disc [Friedel, Sharkey, and Humbert, Anal. Chem., 21, 1572 (1949)] has been modified and applied to this problem. As little as 0·001 cc. of a volatile liquid can be vaporized into an evacuated infrared or ultraviolet cell with a reproducibility of 1 per cent. No stopcock grease, wax, or rubber tubing need be in contact with the vaporized sample.

Advantages for analysis of volatile compounds are:

a) Simplicity of technique
b) Elimination of solvent
c) Production of vapor state fine structure which promotes easier identification
d) Limited ability to run infrared spectra of aqueous solutions
e) Elimination or diminution of complex formation, such as alcohol-aldehyde complexes.

In addition, some advantages of this technique for theoretical investigations are: (a) vapor pressures are measured accurately; (b) infrared studies of pressure broadening effects of two vaporized liquids can be carried out; and (c) vapor phase reactions can be studied, with incremental addition of reactants.

The infrared spectra of aromatic compounds; evidence for intramolecular hydrogen bonding between substituent groups and ring hydrogens: M. Margoshes and V. A. Fassel, Department of Chemistry and Institute for Atomic Research, Iowa State College, Ames, Iowa.

The infrared absorption spectra of some aromatic compounds have been studied between 625 and 900 cm^{-1}, where these compounds have C–H bending vibrations characteristic of the number and position of substituents. The band structure in this region was found in many cases, to be considerably different from what is to be expected for the particular arrangement of substituents, especially for nitro compounds and carboxylic acids, esters, and salts. The deviations are explained by 1) a strong absorption band in this region for many of these compounds that is apparently not due to the usual C–H bending vibration, and 2) a consistent shift of the C–H bending vibrations to higher frequencies, caused by bonding of one or more of the ring hydrogens to an electronegative atom of the substituent group. Intermolecular distances from X-ray diffraction studies and variations in the absorption spectra with variations in the structure of the compounds are given as evidence for the presence of this hydrogen bond.

A graphical "absorbance-ratio" method for rapid, two-component, spectrophotometric analysis: ROBERT C. HIRT and FRANK T. KING, American Cyanamid Co., Stamford, Conn.

A simple, rapid, graphical method for the spectrophotometric analysis of two-component systems is obtained by using the ratio of observed absorbance readings at two selected wavelengths. One of these wavelengths is selected, if possible, at the "iso-absorptive" point (where the values of the absorptivities for the two pure components are equal); this permits a straight-line plot of the ratio of the observed absorbances versus relative composition, as may be derived from BEER's law. The total amount of the two components is obtained by use of the BEER's law equation at the "iso-absorptive" point. Lack of an "iso-absorptive" point requires the plotting of a curve from a simple function of the absorptivities of the pure components and relative composition. Criteria for the selection of the wavelengths will be discussed, and some examples will be presented. The method is applicable to ultraviolet and visible spectrophotometric data (and to infrared data when absorbance values are known), and it may be extended to three-component systems.

The infrared spectra of the methyl chlorosilanes: A. LEE SMITH, Spectroscopy Laboratory, Dow Corning Corporation, Midland, Mich.

The infrared spectra of the methyl chlorosilane series $SiCl_4$ through $SiMe_4$ have been obtained in the gas phase over the range 2–25 mμ using CaF_2, NaCl, and KBr prisms. The spectra are compared with Raman data on these compounds, and vibrational assignments are suggested.

The quantitative determination of dithiocarbamates and thiuram sulfides: C. L. HILTON, General Laboratories, U. S. Rubber Company, Passaic, N. J., and J. E. NEWELL, Naugatuck Chemical Company, Division U. S. Rubber Company, Naugatuck, Conn.

The method described in this paper has been developed for the determination of the zinc dithiocarbamates and thiuram sulfides in rubber. It involves extraction from the rubber stock by means of ethanol, decomposition of the accelerator to form carbon disulfide, distillation of the carbon disulfide into an aequeous dimethylamine solution, and spectrophotometric analysis of the resulting mixture. The dithiocarbamates are decomposed by heating in ethanol acidified with phosphoric acid. The thiuram sulfides, on the other hand, must first be reduced by means of sodium hydrogen sulfite. In view of the discovery that thiuram sulfides are converted into dithiocarbamates during vulcanization, the method has been developed in such a way that the dithiocarbamates and the thiuram sulfides can be determined separately. The analysis could then be used as a measure of the degree of conversion.

When the accelerator in the sample is subjected to extraction and decomposition in acidulated alcohol, the zinc dithiocarbamate series decomposes.

The liberated carbon disulfide is distilled into an excess of dimethylamine, which is optically transparent in the region from 260 to 300 millimicrons. The product formed has absorption maxima at 253 and 287 millimicrons, and minima at 225 and 270 millimicrons.

Inasmuch as there are interferences below 280 millimicrons only the absorbance readings at 287 millimicrons were utilized.

After the determination of the dithiocarbamates has been completed, the residue is neutralized with dilute sodium hydroxide and an aqueous solution of sodium hydrogen sulfite is added.

The distillation and determination of the liberated carbon disulfide is then repeated.

The method described in this paper shows an accuracy of better than ± 2% for the pure accelerators and a precision of better than ± 1% for the accelerators in rubber stocks.

An infrared study of 8-hydroxyquinoline and some of its metallic chelates: R. G. CHARLES*, L. E. HILLIARD, HENRY FREISER, and R. A. FRIEDEL**, Chemistry Department, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa.

The infrared absorption spectra of 8-hydroxyquinoline and of a number of its metallic chelates [copper (II), aluminum (III), nickel (II), cobalt (II), zinc (II), lead (II), cadmium (II), lanthanum(III) manganese (II), magnesium (II), chromium (III), iron (III), gallium (III), indium (III), calcium (II), uranium (VI), sodium (I), and potassium (I)] have been obtained by a mineral oil mull technique.

* Present Address: Westinghouse Research Laboratories, Pittsburgh, Pa.

** Physical Chemist, U. S. Bureau of Mines, Bruceton, Pa.

VOL. 5 1952/5

An analysis of these spectra has shown that, while the spectra of all the metallic chelates are similar to each other and to the reagent itself, the exact position of several of the absorption bands is dependent on the metal present. For the divalent transition metal chelates studied, a direct relationship has been found between the position of an absorption band at about 9 microns and the stability of the chelate as determined potentiometrically in a dioxane-water solution. Relationships have also been found between the position of this same absorption band and the ionization potentials of certain of the metal atoms. An attempt has been made to interpret these results in terms of the structures of the respective complexes.

A technique for obtaining infrared spectra of some viruses: D. F. KOENIG, M. E. WARGA, and H. T. EPSTEIN, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa.

Infrared spectra of dried films of several partially purified viruses have been obtained in the NaCl range. By suitably drying the viruses from aqueous suspensions without great loss of biological activity, it was possible to obtain their spectra. Two techniques of specimen preparation were tried. One consisted simply of spreading and drying an ultracentrifuge pellet or paste of virus directly on a NaCl plate. Usable spectra were obtained, but scattering, largely from 'amorphous' salt, was objectionably great. For the second technique, polished NaCl plates were thinly coated with polystrene by applying a few drops of a 1%–5% solution of polystyrene in benzene. Masks of Al foil, similar to spacers for liquid cells, were bonded to one side of a NaCl plate with polystyrene. Thus the aperture was reduced from two square cm. to $^1/_4$–$^1/_2$ sq. cm. so that less sample was required to obtain a strong spectrum. By use of a Perkin-Elmer 12 C single beam spectrometer, a spectrum of the masked and coated NaCl plate was recorded. A few drops of concentrated solution of virus in buffer were spread in the mask aperture and dried, and the spectrum of the specimen recorded. Although some scattering occurred, clear reproducible spectra were attainable. To date, tobacco mosaic vuris, T 2 bacterial virus, and several strains of E. coli bacteria have been studied.

OL.
5
2/53

Spectrophotometry

The colorimetric determination of small amounts of boron in titanium alloys: MAURICE CODELL and GEORGE NORWITZ, Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa.

An accurate method is proposed for the colorimetric determination of small amounts of boron (0·0000 to 0·10 per cent) in titanium alloys. The sample is dissolved in sulfuric acid and the borides oxidized with hydrogen peroxide. The hydrogen peroxide is destroyed by boiling the solution with an iron salt which acts as a catalyst for the decomposition of the hydrogen peroxide. The boron is distilled as methyl borate and the alcohol removed by adding sodium hydroxide and ammonium hydroxide and evaporating to dryness. The boron is then determined colorimetrically with dianthramide.

The determination of phosphorus in titanium alloys: MAURICE CODELL and JAMES J. MIKULA, Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa.

Phosphorus may be determined in titanium metal by dissolving the sample in platinum ware using a mixture of hydrofluoric and nitric acids, adding sulfuric acid and heating to fumes. Sodium fluoride is added in order to complex titanic ions. After dilution, ammonium molybdate solution and stannous chloride are added and the resulting molybdenum blue color is measured photometrically.

Photometric determination of columbium, tungsten, and tantalum in stainless steels: LUTHER IKENBERRY, J. LEO MARTIN, and W. J. BOYER, Armco Steel Corporation, Middletown, Ohio.

The increased use of ferrocolumbium containing appreciable amounts of tantalum (5 to 25 per cent) has made it necessary to determine the tantalum as well as the columbium content of type 347 stainless steel. These steels often contain varying amounts of tungsten which inadvertently get into the melt with the scrap. The separation of columbium, tungsten, and tantalum as a group by the conventional hydrolysis scheme is readily accomplished. Photometric procedures have been developed for determining these three elements after the group separation. The columbium and tungsten are determined by additive absorbancies utilizing the color reaction with hydroquinone, and the tantalum is determined by utilizing the color reaction with pyrogallic acid. The method was found to be satisfactory when

applied to the mixed oxides of columbium, tungsten, and tantalum after a preliminary group separation. This scheme can also be applied to the mixed oxides obtained from other materials such as ores and slags.

Determination of ascorbic acid by a new colorimetric reaction: Morton Schmall, C. W. Pifer, and E. G. Wollish, Products Control Laboratory, Hoffman-La Roche, Inc., Nutley, New Jersey.

Most methods used at present for the colorimetric determination of ascorbic acid are based on the reduction of dichlorphenol indophenol or the condensation of dehydroascorbic acid with 2,4-dinitrophenylhydrazine.

A new reaction for vitamin C is described, involving the coupling with a diazotized aromatic amine in acid medium, followed by development of a stable blue color in alkaline solution. This dye, with a maximum absorbancy at 580 mμ, is compared with standards in a suitable colorimeter. Samples containing as little as 10 micrograms ascorbic acid per millilitre can be determined.

The method is highy specific for the determination of vitamin C in the presence of dehydroascorbic and all other vitamins normally found in pharmaceutical preparations.

The method has been found useful for the assay of multivitamin preparations, such as tablets, liquids and parenteral solutions. Its application for the determination of vitamin C in fruit juices and processed foods as well as biological liquids is discussed.

The simplicity of the procedure permits rapid analysis, well suitable for routine control.

Direct determination of zinc by dithizone in a water-glycol system: Bert L. Vallee, Department of Biology, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

The extraction of zinc dithizonate into carbon tetrachloride or chloroform has been the standard procedure for the colorimetric determination of zinc in the past. Extraction procedures are tedious, lengthy, and subject to considerable error. The present method avoids these objectionable features. Instead, it utilizes the monomethylether of ethyleneglycol (methylcellosolve) as a solvent for dithizone, This solvent with the dissolved dithizone, is water miscible. A method for the determination of zinc in water-methylcellosolve mixtures was worked out. It is sensitive and precise. The details of the procedure will be presented.

Ultraviolet spectrophotometric determination of antimony: Anita Elkind, K. H. Gayer, and D. F. Boltz, Wayne University, Detroit, Mich.

A spectrophotometric study has been made of iodoantimonous acid which was found to exhibit an absorbancy maximum in the ultraviolet region in addition to its absorbancy maximum in the visible region. Conformity to Beer's law was observed at 330 and 425 millimicrons. The optimum concentration range was found to be 3 to 25 p.p.m. antimony in the visible region and 0·3 to 4 p.p.m. antimony in the ultraviolet region when 1 cm absorption cells were used. The sensitivity of the iodoantimonous acid method is increased approximately 750% by using the proposed ultraviolet method. The effect of twenty-five diverse ions was determined for the ultraviolet and visible methods . Bismuthyl, plumbous, and mercuric ions interfere. The effect of other solution variables will be discussed and a general procedure will be outlined.

Analytical aspects of the reactions of 2-(alpha-pyridyl)-benzimidazole with metallic cations: Joseph Walter and H. Freiser, Chemistry Department, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa.

The compound, 2-(alpha-pyridyl)-benzimidazole, was found to react with several metallic ions including iron (II), iron (III), copper (I), copper (II), cobalt (II), and mercury (II). With all these ions except mercury, the reagent gave color reactions. Most notable was that with iron (II) with which a deep red colored complex was formed. This complex, studied spectrophotometrically, was found to have a maximum absorption at 490 mμ (mol. extinction coeff. = 7800). Maximum color development was obtained at a reagent to metal mole ratio of 6 and at a pH of 5·7. It was interesting to note that the complex could be extracted by chloroform. The complex was also shown to function as an acid-base indicator.

Spectrophotometric determination of aluminium in thorium: D. W. Margerum, Wilbur Sprain, and C. V. Banks, Ames Laboratory of the Atomic Energy Commission, Iowa State College, Ames, Iowa.

The preparation of highly pure thorium metal has necessitated accurate methods for the determination of trace impurities of common metals such as aluminium. While this may often be accomplished

spectrographically, wet chemical methods are advantageous because of their greater accuracy and in some cases their simplicity. A rapid and sensitive chemical procedure has been devised for the determination of trace quantities of aluminium in thorium. This procedure utilizes a spectrophotometric determination of aluminium following an extraction with a solution of 8-quinolinol in chloroform. Extraction of thorium is prevented by the use of either 4-sulfobenzene-arsonic acid or concentrated acetate buffer as the masking agent. From 2 to 120 μg. of aluminium may be determined to within ± 0·5 μg. The method can easily be extended for greater amounts of aluminium.

Extraction with 8-quinolinol in chloroform from an acetate-acetic acid buffer results in removal of acetic acid into the chloroform phase causing partial ionization of the 8-quinolinol. The absorption spectra for a 1% solution of 8-quinolinol in chloroform containing acetic acid is given.

Colorimetric determination of zirconium in the presence of uranium: William H. Owens and Harry G. King, Carbide and Carbon Chemicals Division, Union Carbide and Carbon Corp., Oak Ridge, Tenn.

An adaptation of the alizarin lake method for determining zirconium in the presence of uranium is presented. The method depends largely upon the purification procedure, which assures the removal of common interferences. Fluoride and phosphate are removed by volatilization, and sulfate effect is eliminated by the addition of calcium chloride. Uranium is oxidized to U (VI), and does not interfere at the wavelength utilized. Impure solutions may be analyzed quite rapidly with precision and accuracy of within ± 20%.

Determination of low concentrations of copper: J. Kenneth Brown and James C. Connell, Philadelphia, Pa.

Low concentrations of copper (zero to 0·5 ppm) have been determined in the past by the use of dithizone, which is extremely sensitive but has the disadvantage that a number of ions interfere and must either be absent or be removed by extra steps in the procedure. The deep color of the dye itself is another disadvantage when used with photometers. Diethyldithiocarbamate has also been used but is not as sensitive as dithizone and a number of ions interfere in relatively low concentration.

Neo-cuproine (2,9-dimethyl-1,10-Phenanthroline), a new copper specific, is much superior to dithizone and diethyldithiocarbamate since it has little color itself and almost no interferences from other ions. This new dye was described by Smith and McCurdy in the February issue of "Analytical Chemistry" and a test procedure described which gave copper concentrations in the range of zero to 11 ppm. Their procedure called for two extractions with 10 ml. of distilled isoamyl alcohol and subsequent dilution of the solvent to 50 ml. total volume before the optical density was measured in a Model 11 Cary recording spectrophotometer.

In the present procedure, one hundred ml. of sample buffered to pH 4·2 is extracted once with 10 ml. of ethylene dichloride containing the neo-cuproine. The ethylene dichloride is drawn off and 0·5 ml. of isopropyl alcohol added to clarify the solution. The solvent is then measured in a Model DU Beckman spectrophotometer and the optical density read at 454 μ. The spectrophotometer gives a straight line when ppm copper is plotted against optical density. With care 0·001 ppm copper can be determined.

Colorimetric determination of copper with neo-cuproine: Arnold R. Gahler, Union Carbide and Carbon Research Laboratories, Inc., Niagara Falls, New York.

A study has been made of the accuracy and precision of the colorimetric determination of copper in ferrous alloys and miscellaneous materials by the extraction of the copper 2,9-dimethyl, 1,10-phenanthroline (neo-cuproine) complex with a chloroform-ethanol solution.

The spectrophotometric determination of cobalt with 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid: Warren W. Brandt and Warren M. Wise, Department of Chemistry, Purdue University, Lafayette, Ind.

The investigation was undertaken in order to determine whether the known reaction of cobalt with 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid offered any advantages for the spectrophotometric determinations of the metal. The reagent is readily prepared by published techniques. It is easily purified and dissolves in water to give a yellow solution.

The color reaction of cobaltous ion with the reagent was studied at various pH values. A constant absorbance is obtained from pH 6 to 10 in the presence of a 4:1 or greater reagent to metal ratio. The validity of Beer's law was verified in the concentration range of 4×10^{-6} to $1{\cdot}25 \times 10^{-4}$ molar cobalt at pH 7. In all cases an equal concentration of the reagent was used as a blank.

The colored system is stable at pH 7 for three months. Ordinary temperature changes are without effect. Several ions interfere to various degrees. Nickel was removed by precipitation with dimethylglyoxime and the remaining soluble cobalt complex destroyed by boiling with concentrated sulfuric acid. Iron and copper interfere, but this interference can be prevented by the use of citrate ion. This will permit accurate determinations of cobalt in the presence of 20 times as much iron and copper as there is cobalt in the solution.

The method is a convenient, very sensitive and stable one for determining cobalt. As such it offers definite advantages over existing methods, particularly when large amounts of nickel are not present.

Copper (II)—dithizone equilibria in water-carbon tetrachloride: R. W. GEIGER and E. B. SANDELL, University of Minnesota, Minneapolis, Minn.

In order to put the photometric determination of copper with dithizone on a less empirical basis than exists at present, a detailed investigation has been made of the equilibria in the system copper (II)—dithizone—water—carbon tetrachloride. Values are reported for the various equilibrium constants, including those for the extraction of primary and secondary cupric dithizonates and that for the equilibrium among dithizone and the primary and secondary copper dithizonates in carbon tetrachloride. Observations have been made on the rate of extraction of copper dithizonate as a function of acidity and concentration of dithizone.

Spectrophotometric study of the rhodium (III) — tin (II) chloride system: GILBERT H. AYRES, The University of Texas, Austin, Tex., and Bartholomew L. Tuffly, Carbide and Carbon Chemicals Co., A Division of Union Carbide and Carbon Corp., South Charleston, W. Va.

The orange to red color, which rhodium (III) salts in hydrochloric acid form with tin (II) chloride, has been investigated as to the applicability of the reaction to spectrophotometric determination of rhodium. The transmittancy at 475 mμ is stable, reproducible and a function only of the rhodium concentration, under the conditions described.

The optimum concentration range is from 3 to 15 parts per million (p.p.m.), where the relative analysis error per 1% absolute photometric error is 2·8%; this range, however, can easily be extended by the transmittance ratio method to 53 to 62 p.p.m., where the error is 0·3% per 1% absolute photometric error.

The only interfering species that can not be removed is platinum. A method is described whereby rhodium and platinum may be determined in situ by measuring, at two different wave lengths, the optical density These values are then used to calculate the concentration of both the rhodium and platinum by solving two simultaneous equations, whose parameters are previously determined. The method may be applied with a high degree of accuracy except when the concentrations are highly disproportionate.

Absorption curves of the peroxide complexes of elements present in high temperature alloys: MARY LOUISE BACON, Westinghouse Electric Corporation, Materials Engineering Chemical Laboratory, East Pittsburgh, Pa.

The photometric determination of titanium by hydrogen peroxide involving a minimum separation of elements has been investigated for possible application to the analysis of high temperature alloys. A spectrophotometric study was made of the absorption of the peroxide complexes of iron, nickel, chromium, molybdenum, cobalt and other elements which may be present in high temperature alloys. The study made it possible to select a wave length for the titanium color measurement at which the absorption and interference by the other elements present permitted sufficiently accurate titanium results on synthetic solutions.

Comparison of methods for the spectrophotometric determination of fluorides: J. C. BARTLET and R. A. CHAPMAN, Food and Drug Laboratories, Department of National Health and Welfare, Ottawa, Canada.

Spectrophotometric methods for the determination of fluorides depend on the bleaching of a colored metal complex by fluoride ion. Colored complexes of iron, aluminium, titanium, zirconium and thorium have been used as reagents for the determination of fluorides. The sensitivity and reproducibility of several such methods are discussed. The ferric salicylate method has been studied in detail, and while the sensitivity is less than with some other methods reproducibility is excellent. Since the reagents for this procedure are readily available, relatively stable, and the reaction is immediate, the ferric salicylate method has distinct advantages over other procedures studied.

VOL.
5
1952/5

Reproducibility of measurements made on a Cary spectrophotometer and its log density attachment: J. L. FORSTNER and L. B. ROGERS, Department of Chemistry and Laboratory of Nuclear Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

A performance study has been made of the Cary Recording Spectrophotometer and its Log Density Attachment. The effect of the two major variables, the slit and the scan rate, on the reproducibility of the spectrum of benzene in isooctane was investigated. The standard deviation at a scan rate of 20 A/sec was 0·004 optical density units for the reproducibility of the peak to minimum distances on the density recorder and 0·003 on the log density recorder. At lower scan rates the standard deviations decreased for both recorders.

The effect of an optically dense blank is purely a matter of increased spectral slit width as long as the slit mechanism is able to respond to rapid changes in optical density. Studies of the determination of toluene in different concentration of benzene showed that the speed of response is sufficient to cope with a moderate concentration of benzene in the blank at scan rates of 1 to 5 A/sec.

A log density plot of a spectrum should be independent of the concentration of the solute. The reproducibility of the spectrum of toluene on the log density recorder for a series of different concentrations was found to have a standard deviation only twice that for a single concentration.

Ultraviolet analysis of isomeric cresol mixtures: G. P. CARNEY and J. K. SANFORD, Research Laboratory, Barrett Division, Allied Chemical & Dye Corporation, Philadelphia, Pa.

A simple, rapid, ultraviolet method for analyzing mixtures of any two or all three isomeric cresols in solution in isooctane is based on the absorptivities of the isomers at 2774, 2728 and 2858 A. The largest error in the determination of each component of five synthetic mixtures was about 1·5% (absolute).

OL.
5
2/53

Book reviews

MOORE, CHARLOTTE E.; **Atomic energy levels.** Volume II, 24 Cr–41 Nb. Circular of the National Bureau of Standards 467. August 1952 (for sale by superintendant of documents, U.S. Govt. Printing Office, Washington 25, D.C. $ 2·25.

This is a very welcome second volume of the Bureau of Standards' project to bring up to date BACHER and GOUDSMIT's old and well known book "Atomic Energy States". The first volume has already been reviewed (Spectrochim. Acta 1950 **4** 255). The second volume covers the elements from chromium to niobium and gives the wave-numbers, measured from the ground state as zero, together with electronic configurations and term-types for the energy levels as derived from optical spectra for the neutral atoms and for the atoms in all known states of ionisation.

This is a complete and accurate tabulation of the material. Full references to sources of material are given and hitherto unpublished data from various laboratories is included for many elements. Miss MOORE is to be congratulated on the completion of a further stage in this project.

A. G. GAYDON

MOORE, CHARLOTTE E.; **An ultraviolet multiplet table.** The spectra of chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, gallium, germanium, arsenic, selenium, bromine, krypton, rubidium, strontium, yttrium, zirconium and niobium. Circular of the National Bureau of Standards 488, Section 2. August 1952. 60 cents.

In 1945 Miss MOORE published a "Revised Multiplet Table" [Contr. Princeton University Observatory, No 20 (1945)] in which were listed wavelengths, intensities and excitation energies (in electron volts) for the lines of all the more important multiplets in atomic spectra. This was rather in the nature of an extended and revised treatment similar to A. FOWLER's well-known "Series in Line Spectra" (Fleetway Press, London 1922). When this "Revised Multiplet Table" was prepared the interest in the subject was mainly from an astrophysical viewpoint, and multiplets were only given for the visible and ultraviolet region of the spectrum as far as about 3000 Å, the limit set to stellar spectra by ozone absorption. Accompanying each volume of "Atomic Energy Levels" (see above) Miss MOORE is producing a supplement to the "Revised Multiplet Table" to cover the ultraviolet region. When the complete project is finished it is proposed to publish a full list of lines in order of wavelengths. This present supplement to a volume which is in any case 8 years old and not readily obtainable may have limited use, but when the project is complete the volumes should be of the greatest value both in theoretical work and in the intelligent application of spectrochemical analysis.

A. G. GAYDON

FAIRBAIRN, H. W. and others: **A Cooperative Investigation of Precision and Accuracy in Chemical, Spectrochemical and Modal Analysis of Silicate Rocks.** Geological Survey Bulletin 980, U.S. Govt. Printing Office, Washington, 1951. vi + 71 pp., 1 Plate, 10 figures and 27 tables in the text.

This Bulletin is the second of the series "Contributions to Geochemistry" which started in 1946 with Bulletin 950, consisting of reports by staff members of the U.S. Geological Survey and covering the period 1942–45. The present issue gives a stimulating account of an investigation carried out by staff members of the Department of Geology, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. (in collaboration with the Office of Naval Research, Washington, D.C.), the Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington and the Geochemistry and Petrology Branch, U.S. Geological Survey, Washington, D. C., in co-operation with geochemical laboratories throughout the world.

Parts 1 and 2 describe the preparation and distribution of the samples and the results of the chemical analyses of samples of granite and diabase, particular care being taken to ensure homogeneity of the crushed and ground material. Analyses were made by 34 chemists in 25 laboratories in 10 countries—probably the most comprehensive study ever undertaken on rock analysis. One laboratory, the Cabot Spectrographic Laboratory, M.I.T., provided the spectrographic analyses.

L. H. AHRENS and colleagues, in Parts 3 and 4, describe the spectrographic determination of major constituent elements in minerals and rocks and of rarer elements in granite and diabase. Modifications of d.c. arc methods developed by A. KVALHEIM (J. Opt. Soc. Amer. 1947 **37** 585; see also, L. H. AHRENS: Spectrochemical Analysis. Addison-Wesley Press, Cambridge, Mass. 1950) and a method developed in the Cabot Laboratory for the determination of sodium and potassium, were used. (L. H. AHRENS, W. H. DENNEN, F. C. CANNEY and L. GORFINKLE: Quantitative spectrochemical analysis of silicates—in preparation.) It is evident that spectrographic determinations of major elements, in this laboratory,

show a precision comparable with that of chemical analysis. Both chemical and spectrographic results have been subjected to careful statistical analysis, the former in order to establish the accuracy of the spectrographic working (concentration-calibration) curves. Some results obtained by flame photometry are also included.

Seven reproductions of working curves are given, illustrating the determination of iron, aluminium (as Al_2O_3), manganese (as MnO), calcium (as CaO), magnesium (as MgO), sodium, potassium (above about 3%) and K_2O/Na_2O ratios (indirect method for the determination of potassium, with sodium as variable internal standard.) In these curves the degree of uncertainty is indicated by the form of each plotted point. The mineral form of the sample used for each point on the curve is also identified. Although it is conceded that matrix composition might introduce a systematic error, no apparent effect on the precision has been observed.

Available data on spectrographic and chemical determinations of the rarer elements (Ba, Be, B, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mo, Nd, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, V, Y, Zn, Zr, Mn) are presented for comparison (in Part 4) but it is pointed out that this contribution is in the nature of a preliminary report. A fuller account is to be published later. Spectrographic data were provided by R. L. Mitchell (Aberdeen), K. J. Murata (Washington), A. Kvalheim (Oslo) and the Cabot Laboratory (M.I.T.). This work is of great importance, as published abundance values for minor elements in the earth's crust need critical review, but much inter-laboratory calibration work still remains to be done.

Part 5 gives the results obtained by the purely petrographic technique of modal (point counter) analysis of thin sections of the granite and diabase test rocks. These provided a useful check on the homogeneity of the samples prior to crushing. It is considered that this method deserves more prominence than it has hitherto received.

While no final solution of the problems encountered in the analysis of silicate rocks has been reached, the painstaking correlation of the results obtained by different methods gives an excellent insight into the present status of the various techniques available for the analysis of such materials.

In conclusion, the authors express the hope that the work described in this Bulletin "will initiate similar, more extensive and better designed studies of the accuracy and precision of analytical methods used by petrologists, geochemists and mineralogists". D. M. Smith

OL.
5
2/53

Rosen, M. B. (Rédacteur); **Atlas des longueurs d'ondes caractéristiques des bandes d'émission et d'absorption des moléculesdiatomiques.** Hermann et Cie, Paris 1952. 389 pp. 5600 francs.

Le fascicule 4 des Tables de Constantes et données numériques, publié en 1951 sous la direction de Monsieur B. Rosen, faisait paraître des données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques présentées dans l'ordre alphabétique des symboles des molécules donnant pour chaque molécule:

1. la méthode de production du spectre,
2. les systèmes et groupes de bandes,
3. les constantes moléculaires,
4. les données concernant les phénomènes de perturbation de prédissociation et de préionisation,
5. les courbes d'énergie potentielle,
6. les données concernant les comportements photochimiques,
7. la Bibliographie.

Le fascicule 5, vient de paraître. Il a été établi par:

R. F. Barrow (Oxford) — A. D. Caunt (Oxford)
A. E. Downie (Oxford) — R. Herman (Paris)
E. Huldt (Stockholm) — A. McKellar (Victoria)
E. Miescher (Basle) — B. Rosen (Liège)
et Kwieland (Zurich).

La direction générale a été assurée par M. B. Rosen (Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège).

Le fascicule 5 donne:

1. la liste des molécules figurant dans les fascicules 4 et 5,
2. les longueurs d'onde caractéristiques des bandes des molécules diatomiques soit près de 13.000 têtes ou maximums de bandes rangées dans l'ordre des longueurs d'ondes décroissantes de 15000 Å à 700 Å. Cette table comprend aussi quelques bandes de rotation-vibration pour lesquelles λ est inférieur à 10000 Å.

Le présent Atlas résume suffisamment les indications contenues dans le fascicule 4 pour permettre de se passer de ce dernier dans les travaux courants d'analyse spectrale.

3. La liste beaucoup plus complète des longueurs d'ondes des molécules:

C_2—CH—CH^+—CN—CO—CO^+—N_2—N_2^+—NH—NH^+
NO—O_2—O_2^+—OH—OH^+

4. La liste des raies du spectre de H_2.

Certains résultats des travaux postérieurs à la parution du fascicule 4 ont été inclus dans le présent volume.

E. Loeuille

ANNOUNCEMENTS

The Editors and Publishers of *Spectrochimica Acta* announce with great pleasure that Dr. H. W. Thompson, F.R.S. (Oxford), has agreed to join the Editorial Board of this journal from Volume 6 on.

Pye Scientific Instruments: A new catalogue featuring the scientific instruments currently produced by Messrs. W. G. Pye & Co. Ltd. has just been published. It includes details of a number of new instruments, in addition to information on the products already manufactured by the company. Copies may be obtained by applying direct to W. G. Pye & Co., Ltd. at Cambridge, England.

VOL.
5
1952/

VOL.
5
52/53